

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞEHİR ATIK SUYU ARITMA TESİSİNDEKİ ATIK SU VE ÇAMURUNDAKİ
BOR'UN MEMBRAN FİLTRE ÜZERİNDE ÖNDERİŞTİRİLMESİ ÇALIŞMASI**

**YÜKSEK LİSANS
ÜMRAN ALAN**

TEMMUZ 2021

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞEHİR ATIK SUYU ARITMA TESİSİNDEKİ ATIK SU VE ÇAMURUNDAKİ
BOR'UN MEMBRAN FİLTRE ÜZERİNDE ÖNDERİŞTİRİLMESİ ÇALIŞMASI**

**YÜKSEK LİSANS
ÜMRAN ALAN**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Eş Tez Danışmanı: Arş. Gör. Dr. Fatma KURŞUN BAYSAK**

TEMMUZ 2021

ETİK BEYAN

Kırkırelı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza
Ümran ALAN
27/07/2021

ÖZET

ŞEHİR ATIK SUYU ARITMA TESİSİNDEKİ ATIK SU VE ÇAMURUNDAKİ BOR'UN MEMBRAN FİLTRE ÜZERİNDE ÖNDERİŞTİRİLMESİ ÇALIŞMASI

Ümran ALAN

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Araş. Gör. Dr. Fatma KURŞUN BAYSAK

Temmuz 2021, 54 sayfa

Pervaporasyon; ayırması zor olan sıvı çözeltilerin bir membran yardımı ile ayrılmasını ve geri kazanılmasını sağlayan ekonomik, çevreci, düşük enerjili bir yöntemdir. Bu çalışmada; doğal polimer olan poli(vinilalkol) (PVA)/CS-g-PDMAAm (poli(N,N-dimetilakrilamid)) membranları kullanılarak bor/su karışımlarının pervaporasyon yöntemi ile ayrılmıştır. Pervaporasyon deneylerinde; sıcaklığın, derişim etkisinin, membran kalınlığının, membran aşu oranının, pH etkisinin, deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, ideal sıcaklık 25 °C olarak bulunmuştur. CS-g-PDMAAm yüzdesinin artmasıyla deriştirme verimi ve akı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. En iyi deriştirme verimi değeri %149,7 ve bu değerdeki akı 1,51 kg/m²h olarak bulunmuştur. Membran kalınlığı 45µm'de en iyi deriştirme verimi değeri %162,8 ve bu değerdeki akı 1,70 kg/m²h olarak bulunmuştur. Besleme çözeltilisindeki su miktarı arttıkça deriştirme verimi değerlerinin arttığı görülmüştür. PVA/CS-g-PDMAAm membrani seçici olarak suya karşı geçirgendir. CS-g-PDMAAm yüzdesinin artmasıyla deriştirme verimi ve akı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. En iyi deriştirme verimi değeri %149,7 ve bu değerdeki akı 25 °C'de, pH 6,5'de 45µm kalınlığına sahip membranda 1,51 kg/m²h olarak bulunmuştur. Bulunan optimum pervaporasyon şartlarında atıksu arıtma tesisinden alınan numuneler ile SRM örnekleri üzerinde analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, bor, atıksu, poli(vinil alkol), kitosan, N,N'dimetilakrilamid

ABSTRACT

STUDY ON THE PRECISION OF BORON IN WASTE WATER AND SLUDGE IN THE CITY WASTEWATER TREATMENT PLANT ON MEMBRANE FILTER

Ümran ALAN

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Co-supervisor: Araş. Gör. Dr. Fatma KURŞUN

July 2021, 54 pages

Pervaporation; It is an economical, environmentally friendly, low-energy method that enables the separation and recovery of liquid solutions that are difficult to separate with the help of a membrane. In this study; The natural polymer poly(vinylalcohol) (PVA)/CS-g-PDMAAm (poly(N,N-dimethylacrylamide)) membranes were separated by pervaporation method of boron/water mixtures. In pervaporation experiments; The effects of temperature, concentration effect, membrane thickness, membrane graft ratio, pH effect on concentration efficiency and flux were investigated. As a result of the study, the ideal temperature was found to be 25 °C. It was observed that the concentration efficiency and flux values increased with increasing CS-g-PDMAAm percentage. The best concentration efficiency value was 149.7% and the flux at this value was found to be 1,51 kg/m²h. At the membrane thickness of 45µm, the best concentration efficiency value was found to be 162.8% and the flux at this value was found to be 1.70 kg/m²h. It was observed that the concentration efficiency values increased as the amount of water in the feed solution increased. The PVA/CS-g-PDMAAm membrane is selectively permeable to water. It was observed that the concentration efficiency and flux values increased with increasing CS-g-PDMAAm percentage. The best concentration efficiency value was 149.7%, and the flux at this value was found to be 1,51 kg/m²h at 25 °C, pH 6.5 in the membrane with 45µm thickness. The optimum pervaporation conditions found were analyzed on the samples taken from the wastewater treatment plant and on the SRM samples.

Keywords: Pervaporation, boron, wastewater, poly(vinyl alcohol), chitosan, N,N'dimethylacrylamide

TEŐEKKÜR

Tez alıŐma s¼recinde; beni y¼nlendiren, ¼ğreten, desteklerini esirgemeyen ¼rnek alacağım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cemile ¼ZCAN ve eŐ danışman hocam Sayın Araş. G¼r. Dr. Fatma KURŞUN BAYSAK hocama teŐekk¼rlerimi borç bilirim. Araştırma imkanlarını kullandığım Kırklareli ¼niversitesi İTUAM birimine teŐekk¼rlerimi sunarım.

Eđitim hayatım boyunca maddi ve manevi yanımda olan canım aileme sonsuz teŐekk¼r ederim.

¼mran ALAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	İV
İÇİNDEKİLER.....	VII
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	İX
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Pervaporasyon	3
2.1.1. Pervaporasyon Tarihi.....	3
2.1.2. Pervaporasyon Sürecinin Temelleri.....	4
2.1.3. Pervaporasyon Yöntemi	5
2.1.4. Pervaporasyon Yönteminin Etkileyen Etmenler	6
2.1.4.1. Besleme Çözeltisi Değişimi	6
2.1.4.2. Sıcaklık.....	6
2.1.4.3. Basınç	6
2.1.4.4. Membran Kalınlığı	7
2.1.5. Pervaporasyon Yöntemlerinin Analitik Özellikleri.....	7
2.1.5.1. Duyarlılık	7
2.1.5.2. Seçicilik.....	8
2.1.5.3. Hassasiyet.....	8
2.2. Membran Prosesi	9
2.2.1. Membran Çeşitleri	9
2.2.2. Membran Tipinin Pervaporasyon Performansına Etkisi	11
2.2.2.1. Hidrofilik Pervaporasyon	11
2.2.2.2. Organofilik Pervaporasyon	11
2.2.2.3. Hedef Organofilik Pervaporasyon.....	12
2.2.3. Pervaporasyon Performans Kriterleri	13
2.3. BOR.....	15
2.3.1. Borun Tarihi	15
2.3.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	16
2.3.3. Borun Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerinde Etkisi	17
2.4. ICP-OES	18
2.4.1. Çalışma Prensibi	18
2.4.2. ICP'nin Özellikleri	19
2.4.3. ICP-OES Cihazı.....	19

2.4.3.1. Numune Giriş	20
2.4.3.2. Dedektörler	20
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
4. METARYAL VE YÖNTEM	26
4.1. MATERYAL	26
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
4.1.2. Kullanılan Cihazlar	26
4.2. DENEYSEL YÖNTEM	26
4.2.1. CS-g-PDMAAm Sentezi	26
4.2.2. Membran Hazırlama	27
4.2.3. Çözelti Hazırlama	27
4.2.4. Örnek Çözelti Hazırlama	27
4.2.5. Pervaporasyon Deneyi	27
4.2.6. Membran Şişme Deneyi	28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
5.1. PVA/CS-g-PDMAAm Membran Karakterizasyonu	29
5.1.1. PVA/CS-g-PDMAAm Membran FTIR Analizi	29
5.1.2. AFM Analizi	30
5.1.3. Temas Açısı Ölçümü Analizi	31
5.2. Sıcaklık Etkisi	31
5.3. pH Etkisi	32
5.4. PVA-Aşı Oranı Etkisi	33
5.5. Membran Kalınlığı Etkisi	33
5.6. Gerçek numunelerde Bor giderimi	34
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Membran süreçleri.....	9
Çizelge 5.1. PVA ve PVA-g-PDMAAm membranların karakteristik titreşim bantları...	30



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Pervaporasyonda kütle taşınımı modeli .	4
Şekil 2.2. Pervaporasyon prosesinin şematik diyagramı .	5
Şekil 2.3. Pervaporasyon kullanımındaki simetrik ve asimetric membranlar .	10
Şekil 2.4. ICP-OES cihazının şematik görüntüsü .	20
Şekil 4.1. Şişme derecesinin süre üzerine etkisi .	28
Şekil 5.1. PVA/CS-g-PDMAAm membranı FTIR analizi .	29
Şekil 5.2. PVA (a) ve PVA/CS-g-PDMAAm (b) membranlarının AFM görüntüleri .	30
Şekil 5.3. Temas açısı ölçümü, a: PVA membran, b: PVA/CS-g-PNDMAAm membran .	31
Şekil 5.4. Sıcaklığın deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi .	32
Şekil 5.5. pH deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi .	32
Şekil 5.6. CS-g-PDMAAm yüzdesinin deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi .	33
Şekil 5.7. Membran kalınlığının deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi .	34
Şekil 5.8. $1/\sigma$ 'nin akı ile değişimi .	34
Şekil 5.9. Gerçek numunelerde .	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

K_m	Michaelis-Menten sabiti
V_{mak}	Maksimum hız
t	Pervaporasyon çalışma süresi
μL	Mikrolitre
T	Sıcaklık (K)
J	Birim alandaki akı (kg/m^2h)
R	İdeal gaz sabiti
C	Ürün derişimi
A	Seçicilik
S	Membran alanı (cm^2)

Kısaltmalar

Açıklamalar

PVA	poli(vinilalkol)
CS	Kitosan
PDMAAm	poli(N,N-dimetilakrilamit)
ICP-OES	Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
PV	Pervaporasyon

1. GİRİŞ

Bor bitkiler, hayvanlar ve insanlar için esansiyel bir elementtir, ancak çeşitli bor uygulamaları her geçen gün daha fazla çevre kirliliğine ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır [1]. Borun aşırısı hayvanlar, bitkiler ve insanlar için toksik olduğundan dolayı, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) kuralları içme suyundaki bor derişimini 2,4 mg/L ile sınırlandırılması önerilmektedir [2].

İnsan vücudunun %75'ini içeren su, gezegenimizdeki en önemli kaynaklardan biridir. Su, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin yanı sıra insanların yaşamlarını idame etmesi için en temel ögedir [3]. Atık sular, kaynağına göre evsel ve endüstriyel olarak sınıflandırılabilir [4]. Atık suların tekrar yaşama ve ekonomiye kazandırılması çokça önem arz etmektedir. Bu nedenle çalışmamızda bor giderimi üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca, bor ve bor bileşikleri endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor; havacılık endüstrisinden tekstil sanayisine kadar geniş bir alanda kullanılan maddeler olmasının yanı sıra dünyanın en büyük bor rezervlerinin Türkiye'de bulunması açısından büyük önem taşımaktadır.

Bor, genellikle endüstriyel ürünlerin ana bileşeni olmasa da birçok endüstriyel işlemede kullanılmaktadır [5]. Örneğin, fiber optik malzemelerde, metal yüzeylerin temizlenmesinde, kağıt hamurunu beyazlatmada, yangın geciktirici olarak, zirai ilaç, ilaç sanayi, elektronik parçalar, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörleride muhafaza amaçlı, cam ve seramik imalatında, roket yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanılır. Bu endüstriler, büyük miktarlarda bor içeren atık suyu da beraberinde getirmektedir [1-5].

Bor, dünyanın çeşitli yerlerindeki çeşitli çevre ve sağlık kuruluşlarının gündeme getirdiği endişelerin ardından endüstriyel atık su bertaraf mevzuatı ağırlaştırıldıktan sonra giderek artan bir ilgi gören kirleticilerden biridir. Deterjanlar, gübre, cam, böcek öldürücüler, yarı iletkenler, kozmetikler ve farmasötikler gibi çeşitli endüstrilerde geniş uygulama alanı nedeniyle bor kaynaklı endüstriyel atık su kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır [6]. Son yıllarda sulu çözeltilerden bor gideriminde kullanılan aktif karbon, uçucu kül ve endüstriyel atık maddeler, şelatlama reçineleri, doğal materyaller, oksitler

ve hidroksitler, katmanlı çift hidroksitler, yeni tip inorganik çözücüler ve karmaşık membranlar gibi birçok ayırma teknolojisi bulunmaktadır [7-8].

Borun sudan ve atık sudan uzaklaştırılması için çökeltme-pıhtılaştırma, çeşitli adsorbanlar (oksitler, aktif karbon, killer ve uçucu kül) üzerinde adsorpsiyon, elektrodializ (ED), sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ters ozmoz (RO), elektrokoagülasyon (EC), fitoremediasyon ve iyon değişimi gibi çeşitli ayırma teknolojileri kullanılmıştır [9].

Türkiye’de son yıllarda bor içeren deterjanlar ve kimyasallar daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu nedenle yakın gelecekte nehirler, göller ve tarım alanları gibi ekosistemlerin çoğu yoğun bor kirliliğine maruz kalacaktır [10]. Sucul ekosistemlerin sağlığını ilgilendiren bir konu haline gelen bor içerikli atık suların arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen literatürde daha önce pervaporasyon yöntemi kullanılmamıştır. Bu nedenlerle, şehir atık su arıtma tesisindeki atık su ve çamurda bulunması muhtemel olan bor elementinin membran filtre üzerinde önderiştirilmesi amaçlanmaktadır.

2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pervaporasyon

Pervaporasyon (PV), özellikle azeotropik karışımların ayrılmasında veya karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkili bir yöntemdir [11]. Pervaporasyon yöntemi petrokimya, biyo-rafineri ve ilaç endüstrilerinde sıvı-sıvı karışımların ayrılmasında umut verici teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Sıvı bir karışım, membranın bir tarafıyla temas ettiği için, bileşenler membran tarafından sorbe edilir. Sorbe olan bileşen membranda difüze olur ve membranın diğer tarafına desorbe oldukça buharlaşır, vakum veya gazın sürükleyici etkisi ile membrandan uzaklaştırılır. Besleme çözeltisindeki bileşenlerin birbirinden ayrılması, sorpsiyon ve difüzyon arasındaki farkla elde edilir. Pervaporasyon yöntemi, genellikle sıvı karışımdaki küçük bileşenle (molekül büyüklüğü bakımından) ilgilenir. Yakın kaynama noktalı, ısıya duyarlı ve azeotropik karışımların ayrılmasında ve kolay (basit) uygulama koşulları, düşük enerji tüketimi, çevre dostu olması ve yüksek ayırma verimliliği gibi avantajlar gösterir. Pervaporasyon yönteminin uygulamaları; sulu akımlardan seyreltik organik bileşiklerin uzaklaştırılması, organik çözücülerin dehidrasyonu, organik-organik karışımların ayrılması ve tersinir reaksiyonlar olmak üzere dört ana kategoride toplanabilir [12].

2.1.1. Pervaporasyon Tarihi

“Pervaporasyon” kelimesi ilk olarak Kober (1917) tarafından kullanılmış [8] ve,

- Kober tarafından 1917 yılında sulu çözeltiden suyun hızlı buharlaşmasını sağlamak için kolodiyon (selüloz asetat) torbası icat edilmesi,
- 1935 yılında protein çözeltisinin konsantre edilmesi,
- 1956 yılında sulu etanol (EtOH) karışımlarını ayırmak için selüloz membran kullanılması ve dehidrasyon çalışmasının gerçekleştirilmesi,
- 1972 ve 1983 yılları arasında pervaporasyon membran yüzeyindeki bileşenlerden birinin soğurulmasının, basınç farkının yarattığı itici kuvvet nedeniyle moleküllerin taşınmasına yardımcı olduğunu fark edilmesi,

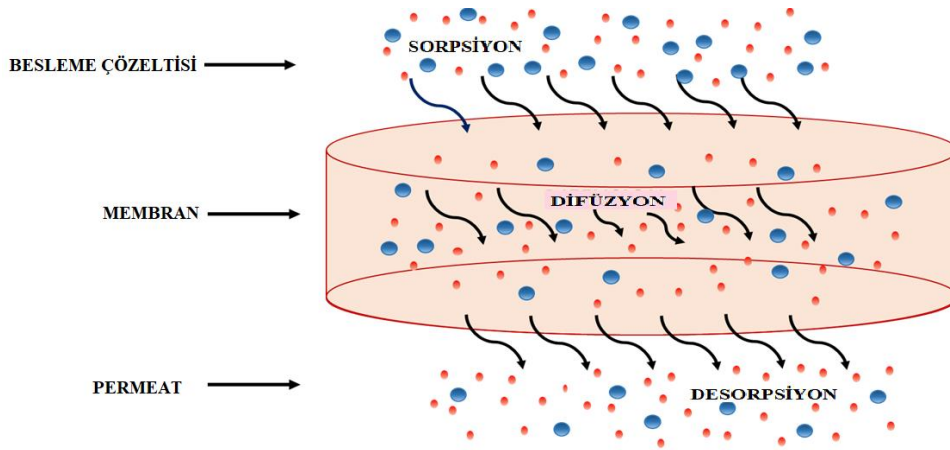
- Aynı yıllarda, pervaporasyonun ayırma konusundaki kapsamlı araştırma çabalarına rağmen, süreç düşük geçirgenlik akışı nedeniyle düşük ekonomik uygulanabilirlikle karşı karşıya kalınması,
- Daha sonra bu sorunun, gözenekli poli (akrilonitril) substrat üzerine ince bir çapraz bağlı PVA tabakası geliştirilerek sulu EtOH'nin başarılı bir şekilde dehidrasyonu için kullanılması (1982 yılında Almanya'daki Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) tarafından çözülmüştür).

Ayrıca, son zamanlarda, çok sayıda membran geliştirilmiş ve alkollerin pervaporasyon dehidrasyonunda kullanılmıştır [9-13].

2.1.2. Pervaporasyon Sürecinin Temelleri

Pervaporasyon yönteminde, ters ozmos ve gaz ayırma yöntemlerinde de olduğu gibi çözelti difüzyon modeli en yaygın kabul gören taşıma mekanizmasıdır. Çözelti difüzyon modeli ilk olarak Thomas Graham tarafından diyaframlardan gaz taşınmasını açıklamak için önerilmiş olup, modelde, nüfuz eden bir bileşenin bir membrandan taşınması üç yapıcı adımdan oluşur.

- Besleme sıvısından membrana nüfuz eden bileşenin emilmesi;
- Nüfuz eden bileşenin membrandan difüzyonu;
- Nüfuz eden bileşenin membranın aşağı akışında buhar fazına desorpsiyonu.



Şekil 2.1. Pervaporasyonda kütle taşınımı modeli [14].

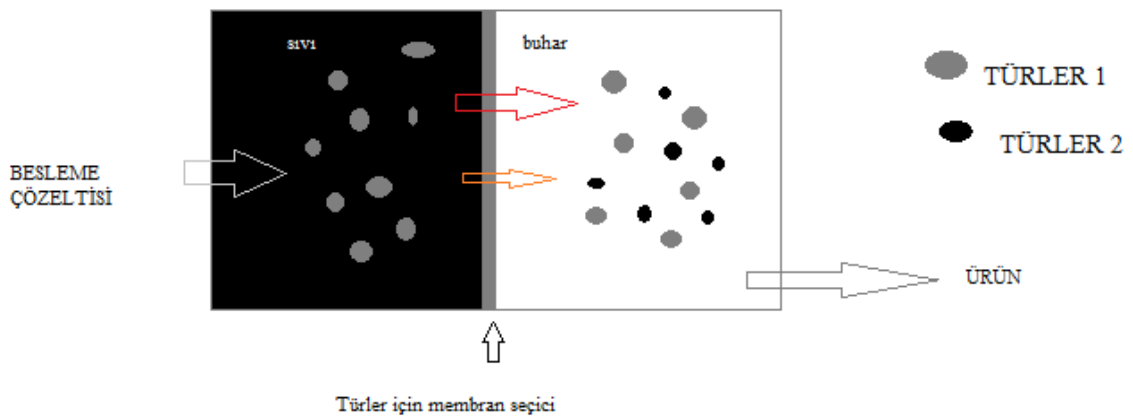
Bu nedenle, pervaporasyon membranlarının ayırma performansı,

- Membran boyunca çözünürlük seçiciliği ve
- Difüzyon seçiciliğinin geliştirilmesiyle artırılabilir.

Genel olarak, bir membran malzemesinin ve bir çözünen maddenin çözünürlük parametreleri birbirine ne kadar yakınsa, çözünen maddenin membrandan geçmesi o kadar fazladır. Membran yapısının inceltilmesi ile akı artırabilir, ancak düşük ürün (permeat) basıncı korunurken ve konsantrasyon polarizasyon etkisi devam ederken ikinci bileşen de membrandan geçiş göstererek sistemi karmaşıktırır [11].

2.1.3. Pervaporasyon Yöntemi

Pervaporasyon, iki veya daha fazla birbiri ile karışabilen bileşen içeren sıvı karışımının, gözeneksiz polimerik bir membran veya gözenekli inorganik membran kullanılarak karışımların birbirlerinden ayrıldığı bir yöntemdir. Sıvı karışım membranın bir tarafı ile temas halinde olup, sıvı karışımdaki bileşenler, membrandan geçer ve buharlaşır. Ortaya çıkan buhar yoğunlaştırılır ve analiz edilir. Besleme çözeltisindeki bileşenlerin, membrana olan farklı benzerlikleri ve membrandan farklı difüzyon katsayılarına sahip olmaları nedeniyle, besleme çözeltisinde düşük derişimlerde bulunan bir bileşen bile ürün kısmında yüksek oranda zenginleştirilebilir. Bu nedenle, ürün bileşimi, bir serbest buhar-sıvı dengesi işleminden sonra gelişen buharinkinden büyük ölçüde farklı olabilir. Zenginleştirme faktörleri, bir bileşiğin süzüntü/besleme derişimi oranı, bileşiklere, membranın kalınlığına ve işlem koşullarına bağlı olarak değişir. Bir pervaporasyon işleminin ana işlem birimleri: besleme kaynağı, besleme pompası, ısıtıcı, membran modülü, kondansatör ve vakum pompasıdır [15].



Şekil 2.2. Pervaporasyon prosesinin şematik diyagramı [15].

Pervaporasyon, ters osmoz ve gaz ayırma ile ortak unsurlara sahip olsa da nispeten yeni bir süreçtir. Pervaporasyonda, sıvı karışım membranın bir tarafına temas eder ve ürün membranın diğer tarafından buhar olarak uzaklaştırılır. Prosesin itici gücü, ürün buharının soğutulması ve yoğunlaştırılmasıyla üretilen membranın ürün tarafındaki

düşük buhar basıncıdır. Pervaporasyonun cazibesi, elde edilen ayrılmanın, sıvı karışımın bileşenlerinin seçici membrandan geçirgenlik hızıyla orantılı olmasıdır. Bu nedenle, pervaporasyon, damıtma veya başka yollarla ayrılması zor olan, kaynama noktaları birbirine yakın karışımları veya azeotroplarının ayrılma olasılığını kazandırır [16].

2.1.4. Pervaporasyon Yönteminin Etkileyen Etmenler

Pervaporasyon yönteminin performansı sadece membran yapısına değil, aynı zamanda besleme çözeltisi derişimi, basınç, sıcaklık ve besleme çözeltisi akış hızı gibi çalışma etmenlere de bağlıdır.

2.1.4.1. Besleme Çözeltisi Derişimi

Besleme çözeltisi derişimi, membrandan daha çok geçiş gösteren bileşenin derişimini ifade eder. Besleme çözeltisi derişimindeki değişiklik, sıvının membran yüzeyinde emilimi doğrudan etkiler. Besleme çözeltisinin membrana kütle transferi, konsantrasyon polarizasyon ile sınırlı olabilir. Genelde, besleme çözeltisinin akış hızındaki artma, konsantrasyon polarizasyonu azaltmalı ve akışı artırmalıdır.

2.1.4.2. Sıcaklık

Arrhenius yasası'na göre besleme sıcaklığı pervaporasyonda akı ve deriştirme verimi üzerinde etkilidir. Böylece, artan besleme sıcaklığı ile deriştirme veriminde küçük bir azalma meydana gelirken, akı faktöründe ise bir artış gözlenebilir [17]. Sıcaklığın artması ile birlikte membran içerisindeki serbest hacim artar ayrıca moleküllerin kinetik enerjileri de artar. Böylece desorpsiyon artar ve geçmesi istenmeyen iyonların geçişine izin vermiş olur. Daha büyük gözenekler oluşmasını sağlar. Akı değerinin artması demek diğer iyonların da geçişinin artması anlamına gelebilir.

2.1.4.3. Basınç

Yüksek vakum maliyetli olduğundan geçirgen basınç da önemli bir parametredir. Pervaporasyon yönteminde maksimum sürükleyici kuvvet sıfır basınçta elde edilebilir. Geçirgenliği sağlayan basınç farkının akı üzerindeki etkisi matematiksel olarak tanımlanmıştır. Ayırma faktörü için, geçirgen basınç ile derişimi, nüfuz eden bileşenlerin nispi uçuculuğuna dayanır [17].

2.1.4.4. Membran Kalınlığı

Artan geçirgenlik akışı için genellikle ince bir membran istenirken, membran inceldikçe ayırma faktörünü etkileme eğilimindedir. Membran kalınlığı deriştirme verimi ve akı üzerine etki eden önemli parametrelerden biridir [18].

2.1.5. Pervaporasyon Yöntemlerinin Analitik Özellikleri

Pervaporasyon yöntemlerini analitik özellikleri; hassasiyet, seçicilik ve duyarlılık gibi temel kavramlara dayanır.

2.1.5.1. Duyarlılık

Pervaporasyon yöntemin hassasiyeti, temelde karışımların ayırma aşamasının verimliliğine bağlıdır. Pervaporasyon yönteminin etkinliği, yöntem sonunda elde edilen ürününün analizinden elde edilen sinyali belirli bir yöntemde kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmına uydurmak için ayarlanabilir. Bu sayede seyreltme veya deriştirme adımına olan ihtiyaç ortadan kalkmış olur.

Analitik duyarlılığı artırmak için ortam sıcaklığını arttırmak, numuneyi karıştırmak, kimyasal olarak inert boncuklar kullanmak, optimal reaktif derişimlerini kullanmak, pervaporasyon süresini arttırmak, verimli bir prosedür kullanarak uçucu türleri konsantre etmek ve kullanılan numune miktarını artırmak gibi parametreler optimize edilebilir.

Numunedeki hedef analitlerin derişimleri, kalibrasyon eğrisinin doğrusal aralığının üst sınırını aştığında, bilinmeyen derişimi kalibrasyon eğrisinin bu kısmına sığdırmak ve dolayısıyla da ölçümlerin hassasiyetini arttırmak için bir seyreltme veya yalancı difüzyon adımını zorunlu kılmaktadır. Bu seyrelme adımının getireceği hatalardan kaçınmak için aşağıda sıralanan alternatifler sunulmaktadır;

- Daha düşük bir pervaporasyon sıcaklığının kullanılması,
- İzlenen türlerin verimini azaltmak için bir türevlendirme reaksiyonu gerekirse kimyasal koşulların daha az elverişli bir duruma değiştirilmesi,
- Uygun sayıda aralayıcı eklenerek numune ile membran arasındaki hava boşluğunun genişletilmesi,
- Daha kalın bir membran kullanarak,
- Enjeksiyon valfi için daha küçük bir halka kullanılması (numune bir sıvı ise),
- Akış hızının veya verici veya alıcı akışının arttırılmasıdır.

2.1.5.2. Seçicilik

Pervaporasyonun yalnızca uçucu analitleri ayırmak için kullanılabileceği gerçeği, başlangıçta bir avantajdan ziyade bir eksiklik gibi görünebilir; ancak hedef analitler için seçiciliğin artmasıyla sonuçlanır ve biyolojik sıvılar ve çevresel numuneler gibi karmaşık numunelerde önceden işlem yapılmadan, temizleme adımı olarak pervaporasyon kullanılarak belirlenmesini sağlar. Hedef analit uçucu değilse, sadece seçici-kimyasal reaksiyon yöntemiyle uçucu maddeye dönüştürülebiliyorsa, pervaporasyon yöntemi ile de ayrılabilir. Ayırma aşamasından önce veya sonra türetme reaksiyonunu kullanma olasılığı, pervaporasyon kapsamını çeşitli analitlere genişletmiş ve pervaporasyon birimlerinin çeşitli detektör tiplerine bağlanmasına izin verir. Pervaporasyon yöntemi, hedef analitin farklı formlarının seçici olarak belirlenmesine izin verdiği için türleşme analizi için de kullanılabilir. Hedef uçucu analitler farklı kaynama noktalarına sahip olduğunda, bu türlerin seçici olarak ayrılmasını sağlamak için pervaporasyon çalışmaları farklı sıcaklıklarda uygulanabilir. Polar ve apolar uçucu analitler arasındaki ayırım için ise, polar türlerin buharlaşmasını sağlamak için besleme çözeltisi bölmesinin mikrodalga ışınlama uygulanabilir. Geleneksel ısıtma daha sonra polar olmayanları buharlaştırabilir. Seçicilik, pervaporasyon işleminde kullanılan membranı değiştirerek de geliştirilebilir, çünkü bu özellik nüfuz eden türlerin moleküler boyutlarına bağlıdır [19].

2.1.5.3. Hassasiyet

Karıştırma veya kimyasal olarak inert boncukların kullanılmasıyla oldukça yeniden üretilebilen, numunenin sırasıyla besleme odası içine veya içinden geçişinin yerleştirilmesi veya geçişi, pervaporasyondan sonra yüksek oranda yeniden üretilebilir sinyaller ile sonuçlanır.

Pervaporasyon hücresinin alt kısmında bulunan uzun atık boru sistemi, hücredeki basınç arttığında hem iç hem de dış gürültünün neden olduğu basınç değişimlerinin daha küçük bir etkiye neden olmasını sağlaması yönünden de yöntemin hassasiyetini geliştirebilir. Bununla birlikte, ultrafiltrasyon membranlarının yerine gaz difüzyon membranlarının kullanılması da yöntemin hassasiyeti artırabilir. Çünkü birinci esneme ikincisinden daha dirençlidir; bu, hem yeniden üretilemeyen membran alanlarından hem de üst bölmenin artan hacimlerinden kaynaklanan sızma akışındaki değişiklikleri önler [19].

Pervaporasyon avantajları ise:

- Basit bir işlem olması;
- Düşük enerji tüketimi herhangi bir sürükleyiciye ihtiyaç duyulmadığından dolayı orjinal karışımları kirletmemesi,
- Azeotropların ayrılması,
- Çözücü ve diğer uçucu organiklerin dehidrasyonu,
- Ksilen izomerleri gibi organik/organik ayrımlar,
- Asit ayrımları ve atık su arıtımı için kullanılabilir. Üstelik bu teknoloji daha iyi ayırma kapasitesine hem enerji verimliliğine sahip olup hem de %40-60 oranında enerji kazanımına neden olabilir [20].

2.2. Membran Prosesi

Membran prosesleri, filtrasyon bazlı ayırma prosesidir. Filtrasyon, yalnızca sıvının geçebileceği bir ortamın araya sokulmasıyla katıların sıvılardan veya gazlardan ayrılması için kullanılan fiziksel işlemdir. Su arıtımında kullanılan membran proseslerinde; çözülmüş katılar, membran adı verilen yarı geçirgen bir filtre ile sudan ayrılır. Membrandan geçen sıvıya filtrat veya ürün denir, geri kalan konsantre akım ise retentat veya konsantre olarak adlandırılır. Membran proseslerinde ayırma tam değildir, ürün membranın gözenek boyutu ve kalınlığına, ve uygulanan membran prosesine bağlı olarak basınç veya gerilime bağlı olarak her zaman bazı türleri içerir [21]. Membran süreçleri Çizelge 2.1'deki gibi itici güçlere göre alt gruplara ayrılır [16].

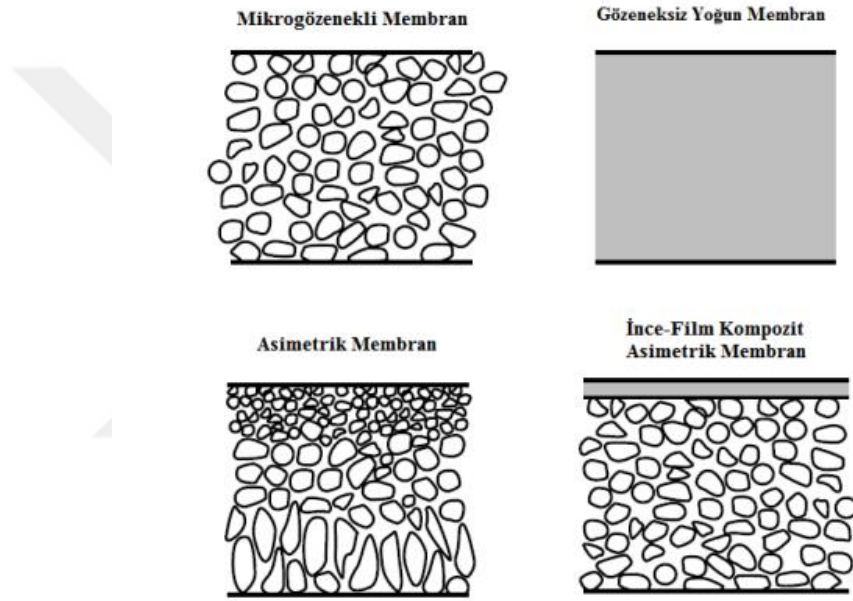
Çizelge 2.1. Membran süreçleri

İtici güç	Membran prosesleri
Basınç farklılığı	Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon
Derişim farkı	İleri ozmoz, diyaliz, pervaporasyon, gaz ayırma
Sıcaklık farkı	Membran damıtma
Elektriksel potansiyel farkı	Elektrodiyaliz ve çeşitleri

2.2.1. Membran Çeşitleri

Pervaporasyon kullanımını için kullanılacak membranlar Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Bunlar, simetrik ve asimetric membranlardır. Beklenebileceği gibi

temel fark, membran yapısı ve morfolojisinden kaynaklanmaktadır. Simetrik membranların gözenek boyutu ve kalınlığı homojen olarak dağılmıştır. Asimetrik membranlar ise, gözenekli bir tabaka üzerine yerleştirilmiş ince gözeneksiz bir membrandan oluşur; bu, bir destek tabakası görevi görür ve elastikiyet, gerilme mukavemeti ve kopmada uzama gibi yeterli mekanik özellikler sağlar. Bu noktada gözeneksiz membran tabakasının da yapısında ara boşluklar sunduğunu belirtmek önemlidir. Bununla birlikte, gözenekli membranların aksine, bunlar yalnızca moleküler ölçekte bulunurlar, bu membran boyunca kütle taşınmasını etkilemez, ancak etkili bir geçirgenlik için gerekli olan membran şişmesinin artması nedeniyle büyük önem taşır.



Şekil 2.3. Pervaporasyon kullanımındaki simetrik ve asimetrik membranlar [22].

Pervaporasyonda kullanılan membran sentez prosedüründe kullanılan malzemelere göre sınıflandırılabilir. Yoğun ve gözenekli katmanlar için iki farklı malzeme kullanıldığında, sentezlenen asimetrik membran, kompozit gözeneksiz membranlar olarak sınıflandırılır. Bunlar, farklı özellikler sergileyen tabakaların avantajını sundukları için pervaporasyon deneylerinde en sık kullanılan membranlardır.

Besleme çözeltisinde bulunan bileşenlerin membran ile etkileşimi, membranın özelliklerine bağlı olduğundan, membranların bileşiminin, yapısının ve morfolojisinin membranların seçiciliğini çok etkilediği anlaşılabilir.

Membran sentezinin optimizasyonu arasında, yeterli malzemenin seçimi büyük önem taşımaktadır ve proses taleplerinin yanı sıra besleme solüsyonunun özellikleri de

dikkate alınmalıdır. Polivinil alkol (PVA) ve polidimetilsiloksan (PDMS) gibi uzun zincirli polimerler yaygın olarak kullanılır ve geniş pervaporasyon uygulamaları için yeterli seçicilik gösterir. Moleküller arası kohezyonun artması nedeniyle bu tip moleküller, genellikle esneklik, gerilme mukavemeti ve kopmadan uzama gibi arzu edilen mekanik özellikleri destekler. Bu ayırt edici özellikler, indüklenen kimyasal çapraz bağlanma, diğer özellikler arasında polimer yüzey geçiş sıcaklığını değiştirdiğinden, polimerlerin kimyasına ilişkin özel bilgilerde ortaya çıkarır [23].

2.2.2. Membran Tipinin Pervaporasyon Performansına Etkisi

Membranların bileşimi ve morfolojisi, membran teknolojisinin etkin kullanımına ve uygulama türüne bağlıdır. Besleme çözeltisinden hangi bileşenin ayrılması gerektiği ve bu bileşenin su mu yoksa organik bir sıvı mı olduğu önemlidir. Prensip, karışımdaki en küçük ağırlık payına sahip bileşen tercihen membran boyunca taşınmalıdır. Ayrıştırılacak karışımlara ve bunların bileşimlerine bakıldığında, aşağıdaki farklı türde pervaporasyon ve buhar geçirme süreçleri ayırt edilebilir [24]. Bir pervaporasyon sisteminin kritik parçası membranlardır. Pervaporasyon'da membran türü ve ayırma modeli ile ilgili olarak üç farklı gruba ayrılabilir; hidrofilik pervaporasyon, organofilik pervaporasyon ve hedef-organofilik pervaporasyon.

2.2.2.1. Hidrofilik Pervaporasyon

Çoğunlukla organik karışımların dehidrasyonunda (etil alkol, metil alkol ve izopropil alkol gibi susuz alkollerin üretimi ya da saflaştırılması) kullanılan hidrofilik pervaporasyon yönteminde, su esas olarak membrandan geçiş gösterir. Hidrofilik pervaporasyon membranlarının üretiminde poli(vinil alkol), sodyum aljinat, kitosan, selüloz, florlu polimerler gibi polar özelliklere sahip polimerler kullanılabilir.

2.2.2.2. Organofilik Pervaporasyon

Organofilik pervaporasyon, organik bileşiklerin seyreltik sulu çözeltilerden (özellikle kirleticilerden) uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde polar olmayan ya da hafif polar bileşiklere daha fazla benzerliğe sahip bir membran kullanır. Hidrofobik etkileşimler bu yöntemde de membran seçiciliğinde rol oynayabilir. Çalışmalar, bu tür bir pervaporasyonun su arıtmada, özellikle de suda küçük derişimlerde (mg/L ve daha az) bulunabilen farmasötikler, boyalar ve diğer kalıcı kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanıma olasılığını göstermektedir. Bu tür bir ayırma için membranların üretiminde polidimetilsiloksan (PDMS), polioktilmetilsiloksan

(POMS), polieterimid (PEI) ve polieter blok amid (PEBA) kullanımını birkaç çalışma yapmıştır [25].

2.2.2.3. Hedef Organofilik Pervaporasyon

Hedef organofilik pervaporasyonda, membranla daha fazla ilgili madde (veya birden fazla) emilir ve organik bileşiklerin karışımından oluşan besleme çözeltisinden süzülen ürün elde edilir. Hedef organofilik pervaporasyonu, polar ve apolar bileşikler, alifatik ve aromatik bileşikler, izomerlerin alisiklik ve aromatik bileşiklerin ayrıştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bazı organik bileşik karışımlarının fiziksel-kimyasal özelliklerinden dolayı, çözünmeye karşı orta seviyede kimyasal direnç gösteren birkaç polimer vardır. Bu, özellikle yaygın endüstriyel polimerlerle ilgili olarak kullanılacak polimerlerin daha az olasılığından dolayı kimyasal olarak daha dirençli membranların geliştirilmesini engeller. PDMS, PEBA, kitosan, PEI ve florlu polimerlerin membran üretiminde kullanıldığına dair raporlar bulunmaktadır.

Organofilik pervaporasyon, aroma bileşiklerinin geri kazanımında ve tatlandırıcı bileşikler gibi hammaddelerin elde edilmesi için gıda sanayisinde kullanılır. Aroma ve tat vermek için uçucu yağlar ve terpenik bileşikler gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılır. Bununla birlikte, pervaporasyonun, gıda teknolojisinde sınırlı uygulamaları vardır [25].

Membran bazlı bir ayırma teknolojisi olan pervaporasyon, azeotropik karışımları, termal olarak hassas bileşikleri ve organik-organik karışımları ayırmanın yanı sıra atık sudan seyreltik organik bileşiklerin çıkarılmasında damıtma ve absorpsiyon işlemleri gibi geleneksel ayırma tekniklerine göre rekabet avantajları sağlar. Bu işlem, besleme sıvısı karışımının yarı geçirgen bir membranın bir tarafıyla temas etmesini gerektirirken, membranın geçirgen tarafına vakum veya süpürme gazı uygulanarak ayrılmanın meydana gelmesi için kimyasal bir potansiyel fark yaratılması gerekir.

Pervaporasyon işlemi ağırlıklı olarak besleme çözeltisinde bulunan hedef bileşenin membrandan soğurulması ve difüzyonu işlemine dayanır. Bu nedenle, termodinamik buhar-sıvı dengesinin (VLE) sınırlandırılmasıyla sınırlı değildir. Geleneksel ayırma yöntemlerine kıyasla pervaporasyon, esneklik, küçük ayak izi ve basitlik gibi membran bazlı ayırma yöntemlerinin avantajlarına sahiptir. Ayrıca, ayırma işleminde sadece buharlaşmanın gizli ısısına ihtiyaç duyar. Bu nedenle daha az enerji tüketir. Örneğin, organik bileşenlerin geleneksel damıtma işlemiyle dehidrasyonu, ayırmanın

gerçekleşmesinde tüm besleme çözeltisi için harcanan enerji sarfiyatını da minimum düzeye indirecektir. Ayrıca, genellikle azeotropik damıtma veya ekstraktif damıtma için gerekli olan üçlü bileşeni (sürükleyici) ortadan kaldıracaktır ve böylece nihai ürünlerde kirliliği önleyebilir.

2.2.3. Pervaporasyon Performans Kriterleri

Pervaporasyon, besleme çözeltisinin membrandan geçiş sırasında sıvıdan gaz fazına geçtiği bir membran ayırma işlemidir. Akı ve deriştirme verimi, pervaporasyon işleminin verimliliğini belirler. İşlemin verimini nicel olarak ifade eden geçirgenlik akısı J ($\text{kg} / \text{m}^2\text{h}$) denklem kullanılarak hesaplanır.

$$J = \frac{m_p}{tA_m} \quad (2.1)$$

m_p (kg) = membranda nüfuz eden

A_m (m^2) = nüfuz alanı

t (h) = çalışma süresi.

$$\%R = \frac{C_F^t - C_P^t}{C_F^0} \times 100 \quad (2.2)$$

Deriştirme verimi (%R),

C_F^t ve C_P^0 başlangıçta ve t süresinin sonunda besleme çözeltisinin konsantrasyonlarıdır (mg/L),

C_P^t t süresinin sonunda ürün çözeltisinin konsantrasyonudur.

Membran seçiciliği, ayırma faktörü (α_i/j) veya zenginleştirme faktörü (β_i) ile ifade edilir. Ayırma faktörü, j bileşenine kıyasla bileşenlerin tercihli geçirgenliğini gösterir. İçindeki her bileşenin derişim oranıyla elde edilir.

$$\alpha_i T_j = \frac{C_i^P / C_j^P}{C_i^F / C_j^F} \quad (2.3)$$

Ürün (C^P),

Besleme çözeltisi (C^F) ile gösterilir.

Zenginleştirme faktörü, membranın bileşen i 'yi orana göre;

$$\beta_i = \frac{C_i^P}{C_i^F} \quad (2.4)$$

β_i terimi, en uygun şekilde yüksek oranda seyreltilmiş besleme çözeltileriyle kullanılır.

Kütle transfer itici gücü, besleme ve sızma fazları arasındaki kimyasal potansiyel gradyan tarafından üretilir ve derişim farkı veya kısmi basınç olarak ifade edilir. Membran boyunca ideal bir çözünen difüzyonu göz önüne alındığında, bileşen i (J_i) 'nin akışı;

$$J_i = \frac{D_i (C_{i0} - C_{il})}{l} \quad (2.5)$$

D_i (m^2/s) = polimer membrandaki bileşen i 'nin difüzyon katsayısı

l (m) = membranın kalınlığı,

C_{i0} ve C_{il} (kg/m^3) = Besleme/membran arayüzünde ve membran/ürün arayüzünde bileşen i derişimleri.

Derişim terimleri, gösterildiği gibi kısmi baskıların bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$C_{i0} = S_i p_{i0} \quad (2.6)$$

$$C_{il} = S_i p_{il} \quad (2.7)$$

p_{i0} ve p_{il} (Pa) = sırasıyla besleme ve üründeki bileşen i 'nin kısmi basınçları

S_i (kg/m^2Pa) = sorpsiyon katsayısı.

Denklemlerin kombinasyonu;

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i0} - p_{il})}{l} = \frac{P_i (p_{i0} - p_{il})}{l} \quad (2.8)$$

$D_i S_i$ ürünün geçirgenliği,

P_i (m^2/s) membrandaki bileşen i .

Çözünen maddenin emiliminde denge varsayımı i sıvı yığın besleme ve membran arasında yüzey, S_i Denklem olarak yazılabilir.

$$S_i = \frac{C_{i0}}{C_{i, bulk}} \quad (2.9)$$

$C_{i, \text{bulk}}$ = toplu sıvıdaki bileşen i derişimi.

Geçirgen tarafa uygulanan vakum kuvvetliyse, membran boyunca difüze olan tüm çözünen parçacıkların geçirgen tarafta anında uzaklaştırıldığı varsayılır; daha sonra C_{i1} sıfır olarak alınabilir.

$$J_i = \frac{D_i S_i (C_i, \text{bulk})}{l} = \frac{P_i (C_i, \text{bulk})}{l} \quad (2.10)$$

Geçirgen akış akısı katlanarak artar.

$$J_i = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.11)$$

J_0 (mol/m²s) = üstel faktör

E_a (kJ/mol) = geçirgenliğin görünür aktivasyon enerjisi

R= evrensel gaz sabiti,

T (K)= mutlak sıcaklık

Görünür aktivasyon enerjisi, toplam sıcaklığın nüfuz etme akısı üzerindeki etkisini tanımlayan bir parametredir [26].

2.3. Bor

Atom numarası 5 olan bor elementi periyodik tabloda IIIA grubunda yer alır. Kuantum gösterimi (elektronik konfigürasyonu) $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir [27]. Bor, küçük boyutu ve yüksek iyonik potansiyeli nedeniyle metal ve ametal olmayanlar arasında benzersiz bir özellik sergiler ve yalnızca diğer atomlarla kovalent bağlar oluşturabilir [28]. Bor elektron ilgisinden dolayı yüksek elektronegativiteye sahip atomlarla (oksijen, flor gibi) üç veya dört bağlı kovalent bileşik oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle bor, doğada borik asit, borat tuzları ve borosilikat mineralleri şeklinde bulunur [28]. Ayrıca, dünyada temel formunda bulunmaz, bunun yerine kimyasal olarak oksijenle birleşir ve boraks (tinkal) ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), kernit (rasorit) ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) gibi çok sayıda borat minerali halinde bulunur [29].

2.3.1. Borun Tarihi

Boraks, antik çağlardan beri beyazlaştırıcı olarak ve çanak-çömlek sırlanmasında kullanılmıştır [29]. Boraks, Babillilerin 4000 yıl önce altın işlemek ve Mısırlıların mumyalama, tıbbi ve diğer metalurjik uygulamalarda kullandıkları düşünülüyordu.

Ayrıca, tinkal'in (yani, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, mineral boraks) ilk kullanımı Mekke ve Medine civarında 8. yüzyıla kadar uzanıyor ve oraya (ve Çin'e) Arap tüccarlar tarafından getirildiğine inanılmaktadır. Boraksın Avrupalı kuyumcular tarafından kullanımı yaklaşık 12. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Bor elementi ilk olarak 1808'de Joseph Louis Gay-Lussac, Louis Jacques Thénard ve Humphry Davy tarafından ayrı ayrı izole edilmiştir [30].

2.3.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik cetvelin 13. grubunda yer alan bir element olup, (atom ağırlığı 10.811 g/mol, katı hal 298 K, erime noktası 2349 K, kaynama noktası 4200 K), hidrosfer ve litosferde serbest element olarak bulunmaz. Hem borat mineralleri (boraks, üleksit ve kolemanit) hem de ortoborik asit oluşturmak için her zaman oksijenle bağlanır. Yerkabuğundaki ortalama bor derişimi 10 mg/kg'dir ve alt tabaka türünün bileşimine bağlı olarak 1 ila 500 mg/kg arasında değişir [31].

Periyodik tablodaki beşinci element olan bor, metal ve ametal olmayanlar arasında özelliklere sahiptir. Ametaller (hidrojen, oksijen, nitrojen, fosfor, halojenler, karbon ve silikon gibi) ve metallerle (Mg, Al, Fe, Ti, Ta ve W gibi) çeşitli bileşikler oluşturabilir. Borun reaktivitesi formuna (amorf formu ve kristal formu) bağlıdır. Kristal yapıdaki bor polimorfları arasında α -rhombohedral, β -rhombohedral, α -tetragonal, β -tetragonal ve yeni keşfedilen γ -bor bulunur. Amorf bor tozu (ABP) koyu kahverengi/siyahdır ve oda sıcaklığında havada yavaşça oksitlenebilir, kristalin bor ise genellikle simsiyah ile şerit grisi renkte olup, sert, kırılğan, parlak ve metal benzeri yapıdadır. Kristalin bor, amorf formdan çok daha az reaktiftir ve yüksek sıcaklıklarda da çok yavaş oksitlenebilir. Borun ortalama atom ağırlığı 10,81'dir. Ayrıca, borun atom ağırlıkları 6 ile 19 arasında değişen 14 izotopu vardır. Ancak doğada sadece ikisi, ^{10}B ve ^{11}B kararlı bir şekilde var olabilir [32].

Borun yalnızca üç değerlik elektronu vardır ve genellikle "elektron eksikliği" olarak düşünülür çünkü üç tek bağ, valans kabuğunda yalnızca altı elektronla bor atomunu terk eder. Bu eksikliği giderebilmek için bor elementi, genellikle hidrojen atomlarını iki bor elementi arasında köprü oluşturmak için kullanır ve üç merkezli bağlar olarak adlandırılır.

Doğada, esasen tüm bor, üç değerlikli (+3) oksidasyon durumundadır. Bununla birlikte, aynı gruptaki alüminyumdan farklı olarak bor, doğa koşullarında üç değerlikli katyon

olarak bulunmaz ve her zaman oksijene bağı olarak bulunur. Üstelik, alüminyumdan farklı olarak bor, küçük boyutu ve yüksek iyonik potansiyeli nedeniyle yalnızca kovalent bağlar oluşturabilir.

2.3.3. Borun Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerinde Etkisi

Savunma sanayii, enerjetik malzemeler, cam sanayii, cam elyafı, optik cam elyafı, seramik sanayii, temizleme ve beyazlatma sanayii, yanmayı önleyici maddeler, tarım, metalurji, nükleer uygulamalar, enerji depolama, atık temizleme, yakıt, sağlık, ve diğer kullanım alanları olarak geniş kapsamlı alanda kullanılmaktadır [33].

Borun kimyası benzersizdir ve ondan sonra karbon, en ilginç ve karmaşık olanı olabilir. Bitki büyümesi için bor ihtiyacı ilk olarak 1920'lerin başlarında gösterilmiş ve o zamandan beri bor tüm vasküler bitkiler için temel bir mikro besin olmuştur [34]. Bor bitkiler, hayvanlar ve insanlar için temel bir mikro besindir. Bor, bitkilerde üreme, büyüme, tohum kalitesi ve biyosentez gibi birçok işlevde görev almaktadır. Bununla birlikte, bor elementinin canlılardaki biyokimyasal mekanizmaya etkisi hala açıklanamamıştır. Bununla birlikte, bor yoksunluğunun zebra balığı, alabalık ve kurbağaların üremesini etkilediği bulunmuştur. Ayrıca borun kalsiyum, magnezyum, amino asitler, glikoz ve bazı hormonlar dahil olmak üzere insan vücudundaki metabolizmalara katıldığı bilinmektedir. Bu nedenle insan vücuduna yetersiz bor alımı, anormal kemik gelişimi, düşük hormon seviyeleri, idrarda kalsiyum derişiminin artması ve mikro-mineral durumda kaymalar vb. etkileri vardır [27].

Aşırı miktarda bor elementine maruz kalınması bitkiler, hayvanlar ve insanlar için zararlı/tosik olmaktadır. Yüksek bor maruziyetinde bitkilerde kökün iyi gelişmemesi, fotosentezin bozulması ve reaktif oksijen türlerinin oluşumuyla birlikte oksidatif stresin artmasına neden olmaktadır. Embriyonik ve erken larva aşamalarındaki birçok sucül türün, boron'a maruz kaldıklarında etkilendiği bildirilmiştir. Bor açısından zengin ortam ayrıca mikro alglerin büyümesini, nitrat kullanımını ve fotosentezini de engeller. İnsanlar için birincil bor kaynağı olan yiyeceklerden meyveler, kuruyemişler ve içeceklerden şarap iken, bor madenlerinde ve bitki işlemede çalışan insanlar çevreden bor alabilirler. Borun insanlarda erkek üreme sistemi üzerindeki etkisi hayvanlara göre daha az önemli olsa da, fazla bor alımının hamilelik sırasında fetüsü etkilediği doğrulanmıştır. Ayrıca, sürekli bora maruz kalan insanların böbrek rahatsızlığı, yeme istememe, ishal ve kilo kaybına neden olacaktır. Dünya Sağlık Örgütü, 60 kg vücut

ağırlığı ve 2 L/gün içme suyu tüketimi göz önünde bulundurularak içme suyunda 2,4 mg bor/L kılavuz değer elde eden Dünya Sağlık Örgütü tarafından tolere edilebilir günlük 0,2 mg bor/kg vücut alımı önerilmiştir [27].

2.4. ICP-OES

Endüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, numunelerdeki farklı elementleri belirlemek için kullanılabilecek en etkili tekniklerden biridir. ICP-OES tekniğinde ilk adım, numune çözeltisinin bir nebulizör veya numune yerleştirme teknikleri ile radyo frekansı ile indüklenen argon plazmasına enjekte edilmesidir. Numune buğu plazmaya ulaşır ve daha sonra hızla kurutulur, buharlaştırılır ve son olarak yüksek sıcaklıkta çarpışma uyarımı ile enerjilendirilir. Daha sonra plazmadan kaynaklanan atomik emisyonlar gözlemlenir, bir ayna veya mercekle tarafından toplanır, ardından monokromatörün (dalga boyu seçici) giriş yarığına görüntülenir. Basit monokromatörün bir fotomultiplier tüpü ile birleştirilmesiyle tek elementin ölçümleri maliyet etkin bir şekilde yapılabilir ve çoklu ekranların aynı anda belirlenmesi, polikromatörün bir dizi dedektör ile birleştirilmesiyle 70'den fazla farklı element için elde edilir. Bunun gibi bir sistemin performansı, diğer analiz tekniklerinin çoğuyla, özellikle de hassasiyet ve numune verimi açısından rekabet halindedir [35]. ICP-OES tekniği genel olarak farklı gıda örneklerini analiz etmek için, özellikle büyük ve küçük element seviyeleri için kullanılabilir [36]. Bu tekniğin çoklu koruma özelliği, diyet çalışmaları için faydalı olmasını sağlar. Cihazdaki aksenal görüntülenen plazma ve iki boyutlu detektör olarak yük transfer cihazı gibi bazı iyileştirmeler, ICP-OES tekniğinin verimliliğini artırmıştır [37].

2.4.1. Çalışma Prensipleri

ICP-OES tekniği, bir radyo frekans salınım yapan atomların ve iyonların kendiliğinden yayılmasına dayanır. Örnek çözelti halinde ise (sıvı) verilir, ancak katı formdaki örnekler, çözünürleştirme yöntemleri kullanılarak çözündürülmelidir. Daha sonra numune çözeltileri bir aerosole dönüştürülecek ve ardından plazmaya yönlendirilecektir. Numunenin buharlaştırılması, gaz haline getirilmesi ve atomlaştırılması yapıldıktan sonra, plazmada uyarma ve iyonlaşma olur. Daha sonra uyarılmış durumdaki hem atomik hem de iyonik türler daha sonra bir foton yayarak temel durumuna geri döndürülür. Böylece, fotonların dalga boyu, emisyonun kaynaklandığı elementin tanımlanması için kullanılabilir. Örnekte emisyonun kaynaklandığı elementin derişimi,

yayılan fotonların miktarı ile doğru orantılıdır. ICP tarafından yayılan fotonların miktarı içbükey bir ayna veya bir mercek tarafından toplanır. Bu odaklama optiği, dalga boyu seçicinin giriş yarığındaki ICP'nin bir görüntüsünü oluşturur. Foto dedektör, dalga boyu seçiciden çıkan belirli dalga boyunu elektrik sinyallerine dönüştürür. Sinyalin iyileştirilmesi ve işlenmesi dedektör tarafından gerçekleştirilir, ardından bilgisayar tarafından görüntülenir ve saklanır [38].

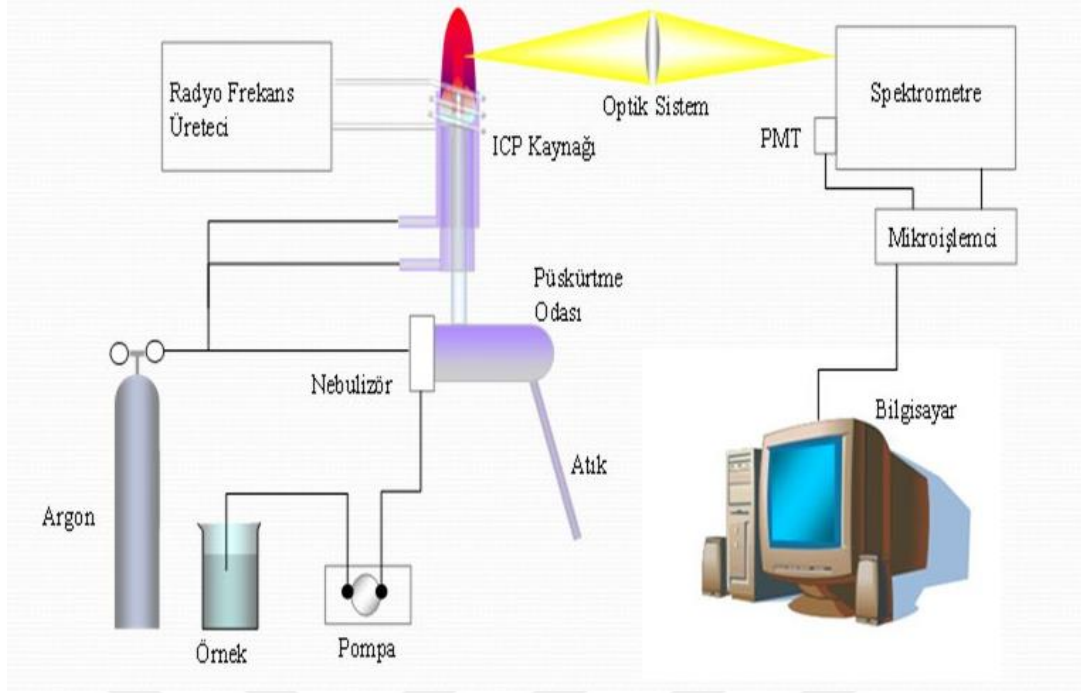
2.4.2. ICP'nin Özellikleri

Farklı numune matrislerindeki tekrarlanabilirliği yüksek, verimli uyarma, atomlaştırma, buharlaşma ve iyonlaştırma için ICP'nin kapasitesi, GFAAS ve FAAS'ye göre avantajlıdır. Bunun başlıca nedeni, ICP'nin izleme alanlarında 7000- 8000 K olan yüksek sıcaklıktır. En yüksek fırın veya alev sıcaklığı (3300 K) ile karşılaştırıldığında, bu sıcaklık oldukça yüksektir. ICP kaynağının temel avantajlı özelliklerinden bazıları aşağıda listelenmiştir [35].

- 7000 ila 8000 K arasında değişen yüksek sıcaklık.
- 1014 ile 1016 cm³ arasında değişen yüksek elektron yoğunluğu.
- Çeşitli elementler için önemli iyonlaşma derecesi
- Anlık çoklu element kapasitesi (S ve P içeren 70'den fazla element)
- Nispeten düşük kimyasal etkileşim ve düşük arka plan boşaltım
- Yüksek stabilite nedeniyle olağanüstü hassasiyet ve doğruluk
- Maddelerin çoğu için olağanüstü saptama sınırları (0,1 ila 100 ng mL⁻¹)
- Geniş doğrusal dinamik aralık (LDR) (dört ila altı büyüklük sırası)
- Dayanıklı elementlerin uygulanabilirliği.

2.4.3. ICP-OES Cihazı

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi ICP-OES'de numuneler cihaza öncelikle sıvı akışı şeklinde enjekte edilir. Bundan sonra, numune çözeltisi nebulayzır işlemi ile aerosole dönüştürülür. Daha sonra aerosol numunesi, plazma tarafından gerçekleştirilen numune çözeltisinin, buharlaşmasının, atomlaşmasının ve uyarılmasının (iyonlaşmasının) yapıldığı plazmaya taşınır. Daha sonra, uyarılmış atomlar ve iyonlar, yaydığı veya absorpladığı enerji, monokromatör tarafından ayrı ayrı dalga boyuna izole edilir. Daha sonra dedektör absorplanan enerjiyi algılar ve onu elektrik sinyallerine dönüştürür ve daha sonra bilgisayar tarafından derişim bilgisine dönüştürülür [35].



Şekil 2.4. ICP-OES cihazının şematik görüntüsü [39].

2.4.3.1. Numune Girişi

Plazma emisyonu ile numuneler çözelti haline getirilerek analiz edilmektedir. Bunlar genellikle AAS'dekine benzer bir nebulayzır ve püskürtme odası kombinasyonuyla kullanılır. Nebulayzırda bir aerosol oluşturularak plazmaya verilir [35].

Sıvı numuneleri plazmaya taşınan ve aerosole dönüştüren cihaza nebulizatör adı verilir. ICP-OES'de iki tür nebulizatör kullanılır: Hava basınçlı püskürtücü ve ultrasonik püskürtücü [40].

2.4.3.2. Dedektörler

Spektrometre ile uygun emisyon hattı izole edildikten sonra, emisyon hatlarının yoğunlukları dedektör ve ilgili elektronikleri tarafından ölçülür. En yaygın kullanılan dedektörler;

- Fotoğraf çarpan tüpü,

- Dizi dedektörleri,
- Fotodiyot dizisi,
- Şarj enjeksiyon cihazları, (CID)
- Yüke bağlı cihazlardır (CCD) [40].



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Boxian Chen ve ark. yaptığı bu çalışmada atık su arıtımında daha çok tercih edilen ters ozmozun (RO), yüksek tuz reddi ile iyon ayrımı için etkili bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, bor içeren düşük seviyeli radyoaktif atık sularda (LRW'ler) son derece düşük nüklid derişimi nedeniyle, ticari TO membranları kullanılarak nüklidlerin reddedilmesinde önemli bir azalma vardır. Bu çalışmada, eser düzeyde koşullar altında daha yüksek nüklid reddi elde etmek için, ticari RO membran yüzeyleri üzerine farklı moleküler ağırlıklarda polietilenimin (PEI) aşılansarak yeni poliamid RO membranları üretilmiştir. PEI ile modifiye edilmiş membranların bariz membran akışı kaybı olmaksızın nüklidlerin etkili bir şekilde reddedildiğini göstermiştir. Ek olarak, PEI ile modifiye edilmiş membranlar, yüksek seviyeli arka plan boron ve çeşitli pH koşulları altında stabil bir nüklid giderimi sunmuş ve bu da bor içeren radyoaktif atıksu arıtımında olası bir uygulama olduğunu göstermiştir [41].

Liudmyla Melnyk ve ark. N-metilglukamin tipi sentetik bor seçici sorbentlerin rejenerasyon sürecinde üretilen bor içeren çözeltilerin ayırma ve derişim etkinliği üzerinde elektrodializ ve ters ozmoz membranlarının doğasının bir etkisi belirlenmiştir. Membran arıtma ve yukarıdaki rejenerasyon çözümlerinin kullanımı için optimum koşullar oluşturulmuştur. Bordan yüksek derecede su arıtma sağlayan ve üretilen rejenerasyon solüsyonlarının, değerli pazarlanabilir ürün (kalsiyum borat) izole edilerek ve rejenere asit konsantresi (arıtma prosesinde yeniden kullanılabilir) elde edilerek karmaşık işlenmesini sağlayan teknolojik şema geliştirilmiştir. Bu, toksik bor bileşikleri ve yenilenen asit tarafından çevrenin kirlenmesini önlemenin yanı sıra bu asidin tüketimini %40 oranında azaltmak için bir araç sağlamıştır [42].

Eryıldız Bahriye ve ark. yaptıkları çalışmada, hava boşluklu membran distilasyon (AGMD) sistemi ile farklı parametrelerin süzüntü suyu akışına ve bor giderme verimine etkisini belirlemek için gerçek atık sudan bor giderme performansı gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler bor derişimi, membran gözenek boyutu ve membran malzemesini içermektedir. Gerçek atıksu testlerinden önce, hava boşluklu membran distilasyon sistemini stabilize etmek için tuzlu su (%1 (w/v) NaCl) ile deneyler yapılmıştır. Daha

sonra gerçek atık su kullanılarak hava boşluklu membran distilasyon sisteminde deneyler yapılmıştır. Deneylerde, membran malzemesinin etkisini incelemek için iki farklı membran malzemesi (politetrafloroetilen (PTFE) ve polipropilen (PP)) kullanılmıştır. Bor derişiminin etkisini değerlendirmek için üç farklı bor derişiminde (2598, 2795 ve 6242 mg/L bor) atıksular AGMD sisteminde arıtılmıştır. Sonuçlar, tüm koşullarda bor gideriminin %99'un üzerinde elde edildiğini göstermiştir. Sonuç olarak, besleme atıksularında artan bor derişimi, süzüntü suyu akışı azalmıştır [43].

Dydo ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada, 25,4 0,7 mg/L bor içerikli kimyasal depolama sızıntı suyundan nanofiltrasyon ve ters ozmoz yoluyla borun giderimi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, bor deriştirme veriminin çoğunlukla membran tipine ve sızıntı suyu pH seviyesine bağlı olduğunu, ancak neredeyse geri kazanımdan bağımsız olduğunu göstermiştir. Borun yalnızca kaydırılmış besleme suyu pH'ında, yani TO membranlarının uzun süreli çalışması için en yüksek değer olan 11'e yakın bir değerde etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. En yüksek bor deriştirme verimi (%99'a yakın) ve yeterince düşük ürün bor içeriği (<1 ppm), sadece %50'ye varan geri kazanım BW-30 membran durumunda gözlenmiştir [44].

Zerze ve diğ. (2013) yaptığı çalışmada, bir kopolimer olan poli (vinil amino-N, N'-bis-propan diol-co-DADMAC) (GPVA-co-DADMAC), üç komonomer oranında (%2, %5 ve %10) sentezlenir ve polimerle güçlendirilmiş ultrafiltrasyon (PEUF) yoluyla bor giderme için verimli bir şekilde kullanmışlar. Bor konsantrasyonu, pH 9'da sürekli PEUF içinde yeni kopolimerin kullanılması ve 0,001'lik bor-polimer kütle oranı (yükleme) ile 10 ppm'den 0,8 ppm'ye düşürmeyi başarmışlar. Bor ile kompleksleştirmeden sonra bile polimer çökmesi gözlenmiştir. Bor adsorplanmasının önemli oranda pH'a ve bor derişiminine bağlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, yüksek pH ve bor kompleksleşmesinin derişim bağımlılığı nedeniyle verimli polimer rejenerasyonunu gözlemlemişler. Ayrıca, incelenen koşullarda polimer konsantrasyonundan sızma akışı etkilenmediğini (polimer konsantrasyonu ≤ 10 g/L; basınç düşüşü: 2 bar), ayrıca, dinamik ve statik ışık saçılımı ölçümleri, polimerlerin dönme yarıçapının seyreltme veya çözeltilerin pH'ını artırma ile arttığını göstermişler [45].

Öztürk ve diğ. (2008) yaptığı başka bir çalışmada ise, ters ozmoz ile bor giderimi incelenmiştir. Sulu çözeltiden (5 mg bor/L) ters ozmoz ile bor giderimi araştırılmış ve borun deriştirme verim oranı %69 olarak elde edilmiştir [46].

Zhai ve diğ. (2011) yaptığı çalışmada, bor giderme performanslarını iyileştirmek için üç ticari RO membranında kontrollü hipoklorit muamelesi yapılmıştır. Geçirgenlik akışı, NaCl deriştirme verimi ve bor giderme dahil olmak üzere hipoklorit işleminin membran performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Besleme çözeltisinin pH'ının hem orijinal hem de klorlu membranlar üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Membran yapısı ile ilgili membran performans değişimlerini ve hipoklorit arıtımının neden olduğu fizikokimyasal özellik değişikliklerini daha iyi anlamak için klorlama öncesi ve sonrası membranlar XPS, ATR-FTIR, SEM, AFM, yüzey temas açısı, zeta potansiyeli ve izopropanol ile karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda, klorlanmış olan membranların normal membranlara göre bor performanslarında artış gözlenmiştir. 5 ppm'lik bor konsantrasyonu pH 11'de çalışıldığında 0,5 ppm'e kadar düştüğü gözlemlenmiştir [47].

Kabay ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmasında rotametrelerle hazırlanmış TS-1-10 elektrodializ ekipmanı (Tokuyama) bor giderimi için kullanmışlardır. Çözeltideki borik asidin ayrışmasının artmasından dolayı en yüksek bor taşınımının pH 10.5'te gerçekleştiği elde edilmiştir. Çözeltideki bor konsantrasyonu ve çözeltinin pH'ı arttıkça özgül güç tüketiminin arttığı tespit edilmiştir. pH 10,5 için 100 ppm bor çözeltisi çalışıldığında %80 verim elde edildiği belirtilmiştir [48].

Oren ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada elektrodializi, tuzsuz deniz suyu kullanarak boru giderebilmek için geliştirilmiş iyonik boşluklar ve modifiye edilmiş anyon değişim membranları kullanmıştır. Katyonik ve anyonik boşlukları sırasıyla katyon ve anyon değişimi membranları ile değiştirilerek yapılan ayırma işleminde yaklaşık %60 bor giderme verimi elde edilirken, katyonik ve anyonik boşluklar yer değiştirilerek yapılan ayırma işleminde %80 bor giderme verimine ulaşmıştır. Bunun nedeni, borik asidi borata ayırtırmak için gerekli olan yüksek pH değerlerinin, "ters" düzenleme uygulandığında seyreltici bölmesinde gelişme olasılığının daha yüksek olması düşünülmektedir. Bununla birlikte, bor giderme verimliliğindeki artışa, elektrodializ işleminin genel verimliliğinde bir azalma eşlik ettiği sonucuna varılmıştır. Diğer bir sorun ise, borun istenen seviyelere çıkarılması da tuzun çok düşük seviyelere

ıkarılmasını gerektirmesidir, bu da içme suyunun veya sulama suyunun artırılması düşünüldüğünde genellikle gerekli olmayan ve olumsuz enerji tüketime yol açan bir sonuçtur [49].



4. METARYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar; PVA Poli(vinil alkol), kitosan, SRM ıspanak, elma, deniz suyu, nehir suyu, bor (nist), N,N,N,N-tetrametiletildiamin (TEMED), gluteraldehit, N-hidroksimetilakrilamid (NHMAAm), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), asetik asit, aseton Merck kalitesinde %96 ile %99,7 arasında değişen saflık derecesine sahiptir.

4.1.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada pervaporasyon ünitesi yardımıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen akılardan bor tayini için Spectro Acroos marka ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Ayrıca, Agilent Cary 600 Serisi FTIR spektrometresi, Isolab marka ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyon cihazı, Hettich Eba III marka santrifüj cihazı, Wisemix, Vm-10, Wisd marka vortex, Elga marka ultra saf su cihazı, Shimadzu marka 0,1 mg hassasiyette analitik terazi, manyetik karıştırıcı-ısıtıcı, Nüve marka etüv ve vakumlu etüv cihazları kullanılmıştır.

4.2. DENEYSEL YÖNTEM

4.2.1. CS-g-PDMAAm Sentezi

İki boyunlu balona önceden hazırlanan olan 0,05 g kitosan çözeltisi konulmuştur. Uygun şartları oluşturmak için iki boyunlu balon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde su banyosuna alınmıştır. Sıcaklık 60 °C de azot gazı atmosferinde geri soğutucu takılarak karıştırılmıştır. Balona 1,03 mL N,N-dimetilakrilamid eklenmiştir. 30 dk kadar sonra ayrı bir behere başlatıcı olan $K_2S_2O_8$ 'den 0,125 g alınmış ve üzerine 1 mL saf su eklenerek balondaki çözeltiye eklenmiştir. Hızlandırıcı olan TEMED'den 0,395 mL çözeltiye ilave edilmiş ve aşıkopolimer eldesi başlatılmıştır. 3 saat sonra azot gazı kesilmiştir. Elde edilen ürün asetonda çöktürülmüş ve polimer/homopolimer karışımı elde edilmiştir. Homopolimeri uzaklaştırmak için de Sokshlet cihazından 6 kere metil

alkolle yıkanması sağlanmıştır. Sokshlet cihazından alınan aşı kopolimer metil alkolün uzaklaştırılması için 40 °C’de etüvde kurutularak polimer elde edilmiştir.

4.2.2. Membran Hazırlama

%2’lik (a/h) PVA saf su içerisinde 1 saat su banyosunda 80 °C’de karıştırılarak PVA çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan %0,5’lik CS-g-PDMAAm çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Farklı oranlardaki PVA/CS-g-PNDMAAm çözeltileri karıştırılarak pedri kaplarına dökülmüş ve vakum etüvünde 40 °C’de kurutulmuştur. Bu şekilde farklı oranlarda membranlar dökülerek hazırlanmıştır. Çapraz bağlama işlemi 150 °C’de 1 saat etüvde bekletilerek yapılmıştır.

4.2.3. Çözelti Hazırlama

1000 mg/L’lik bor ana stok çözeltiden 50 mg/L’lik bor ara stok çözelti oluşturulmuştur. 50 mg/L’lik ara stok çözeltisi kullanılarak 5-8 aralığında pH’ya sahip 0,1 ile 10 mg/L aralığında farklı çözeltiler hazırlanmıştır.

4.2.4. Örnek Çözelti Hazırlama

Aritma katı-sıvı çamur, SRM ıspanak (kodu) ve SRM elma yaprağı (kodu) 1:1 oranında HNO₃/H₂O₂ karışımında yakma işlemine tabi tutulmuştur. Berrak numune elde edilinceye kadar yakma işlemi yapılmış ve kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen numunenin pH’ı ayarlanarak besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır.

Aritma giriş-çıkış suları, SRM deniz suyu (kodu) ve SRM nehir suyu (kodu) numunleri HNO₃ ile asitlendirilerek ekstrakte edilmiş ve kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen numunenin pH’ı ayarlanarak besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır.

4.2.5. Pervaporasyon Deneyi

Bu deneyler pervaporasyon ünitesinde gerçekleşmiştir. Uygun bulunan membran hücreye yerleştirilmiş sızdırmazlık için conta ve çelik klips ile desteklenmiştir. Besleme çözeltisi hücreye konularak ısıtıcı su banyosuna yerleştirilmiş ve 1 saatlik çalışmalar yapılmıştır. Vakum etkisi ile membrandan geçen ürün, sıvı azot bulunan soğutucu kaplar tarafından yoğunlaştırılarak elde edilip tartılarak akı değeri hesaplanmış ve bor miktarı ICP-OES cihazında tayin edilmiştir.

4.2.6. Membran Şişme Deneyi

PVA/CS-g-PNDMAAm membranın şişme deneyi; 25 °C’de pH 6,5 tamponunda 30 saniyede bir ölçüm alınarak yapılmış ve Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 5 dakikada denge şişme derecesine ulaştığı bulunmuştur. Şişme derecesi;

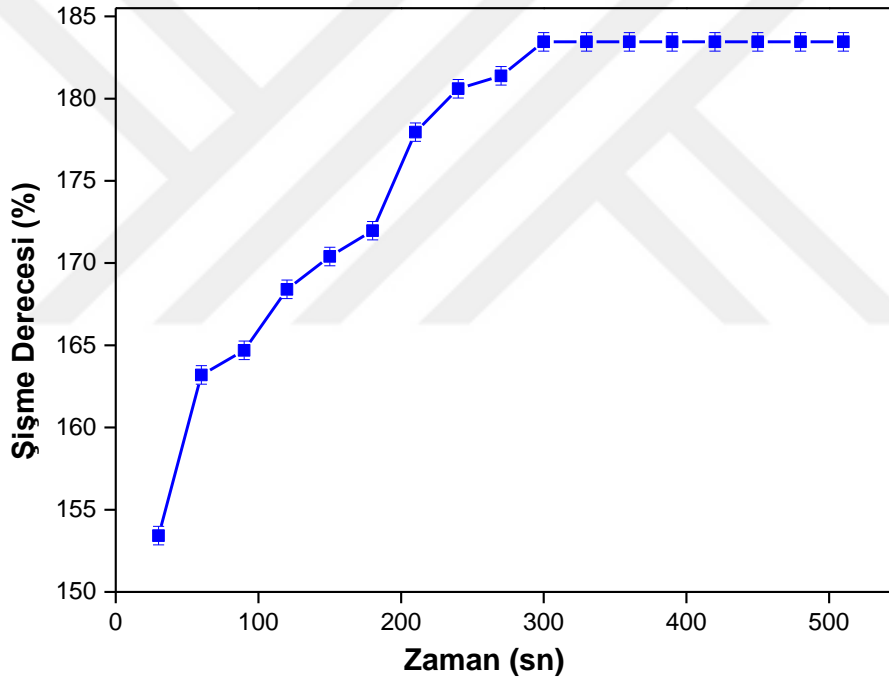
$$\%SD = \frac{(m_s - m_d)}{m_d} \cdot 100 \quad (4.1)$$

SD: şişme derecesi

m_s : şişmiş membran ağırlığı

m_d : kuru membran ağırlığı

formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

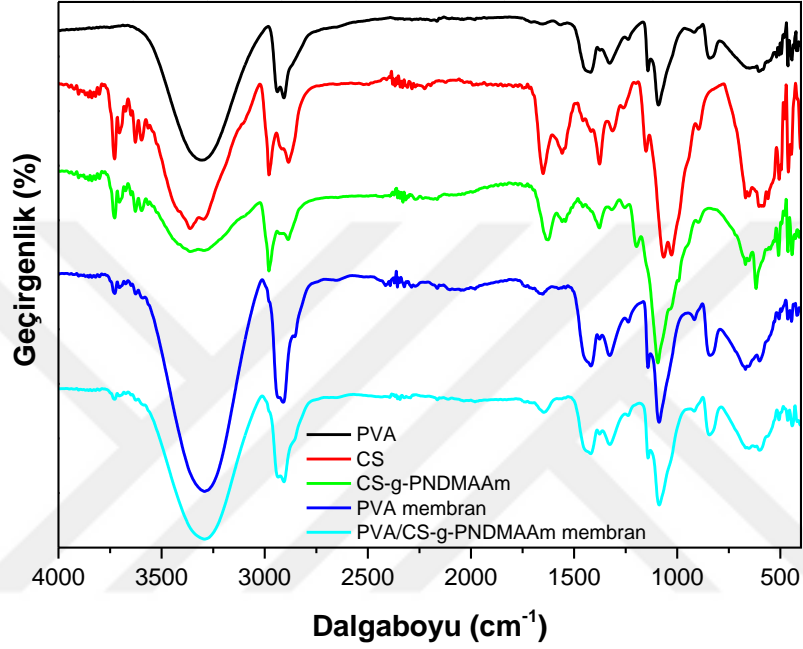


Şekil 4.1. Şişme derecesinin süre üzerine etkisi

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. PVA/CS-g-PDMAAm Membran Karakterizasyonu

5.1.1. PVA/CS-g-PDMAAm Membran FTIR Analizi



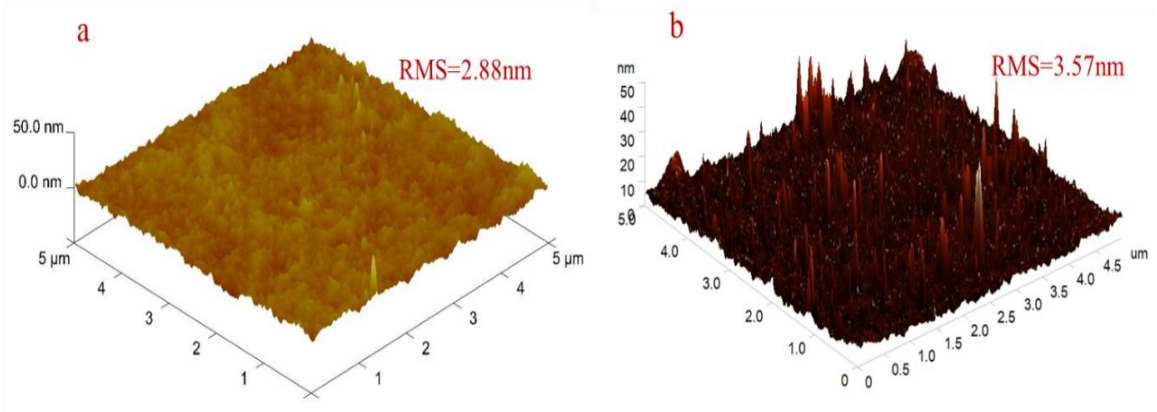
Şekil 5.1. PVA/CS-g-PDMAAm membranı FTIR analizi

PVA, PVA membran, PVA/CS-g-PNDMAAm membran, CS ve CS-g-PNDMAAm'ın FTIR spektrumları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. CS ve DMAAm'a ait 1718 ve 1377 cm⁻¹'deki gerilme titreşimlerinin varlığı aşılı kopolimer oluşumunu desteklemektedir. Çizelge 5.1'de PVA ve PVA-g-PDMAAm membranların karakteristik titreşim bantları verilmiştir.

Çizelge 5.1. PVA ve PVA-g-PDMAAm membranların karakteristik titreşim bantları

CS		CS-g-PNDMAAm	
Dalga sayısı (cm ⁻¹)/Titreşim bandı		Dalga sayısı (cm ⁻¹)/Titreşim bandı	
1065	C-O gerilme	1085	C-O-C gerilme
1150	C-N gerilme titreşimleri (amid III)	1197	C-N gerilme titreşimleri (amid III)
1317	C-H grupları	1313	C-H gruplar
1376	C-H eğilme titreşimleri	1377	C-H eğilme titreşimleri
1650	N-H eğilme (amid II)	1626	N-H eğilme (amid II)
		1718	C=O gerilme (amid I)
2884-2978	C-H gerilme	2886-2979	C-H gerilme
3362	OH gerilme	3361	OH / NH gerilme

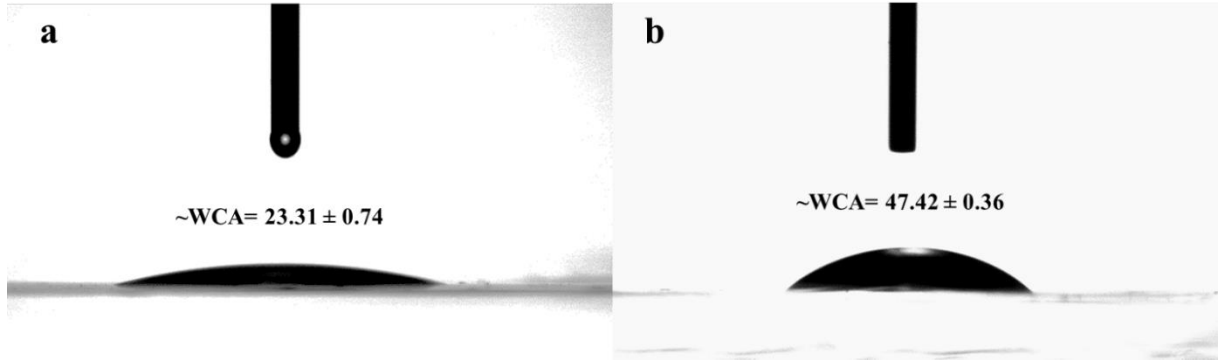
5.1.2. AFM Analizi



Şekil 5.2. PVA (a) ve PVA/CS-g-PDMAAm (b) membranlarının AFM görüntüleri

PVA ve PVA/CS-g-PDMAAm membranlarının yüzey morfolojisi AFM ile incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. PVA membran $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ alan yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü (Kök Ortalama Kare [RMS]) 2,88 nm olarak ölçülmüştür. Membran yüzeyinin oldukça düzgün olduğu ve mikroskobik faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir. PVA/CS-g-PDMAAm membran yüzeyi için RMS değeri, $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ lik bir alanda 3,57 nm olarak ölçülmüştür.

5.1.3. Temas Açısı Ölçümü Analizi

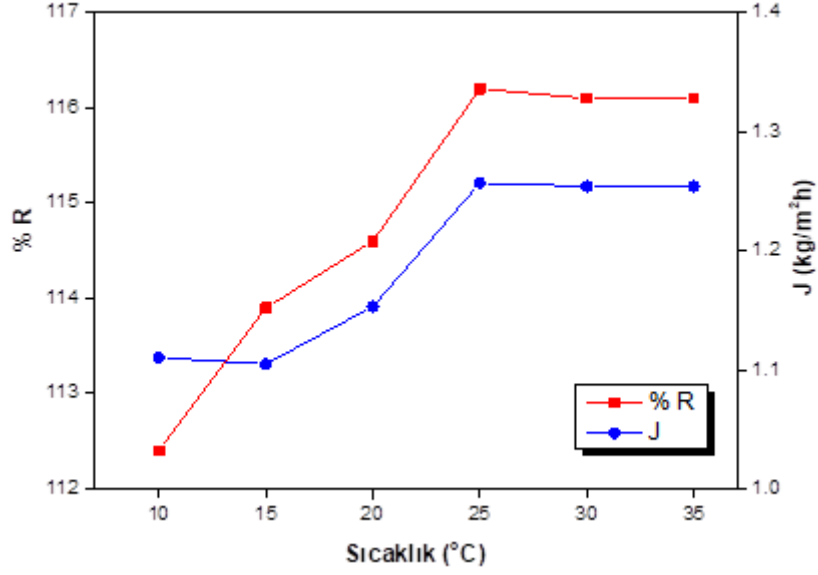


Şekil 5.3. Temas açısı ölçümü, a: PVA membran, b: PVA/CS-g-PNDMAAm membran

Şekil 5.3’de PVA membranının su ile temas açısının $23,31^\circ$ olduğunu göstermektedir. CS-g-PDMAAm miktarının artmasıyla birlikte PVA/CS-g-PDMAAm membranların su ile temas açısı artmıştır ($47,47^\circ$). Temas açısı değerleri, kompozit membranın su emme eğiliminin azaldığını göstermiştir. Temas açılarındaki artış, nanopartiküller ve polimer matris arasında oluşan kompakt bir yapı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca film yüzeyindeki nanopartiküller, PVA membranların rijitliğini ve stabilitesini arttırmış ve su damlacıklarının kompozit membrana girmesini engellemiştir.

5.2. Sıcaklık Etkisi

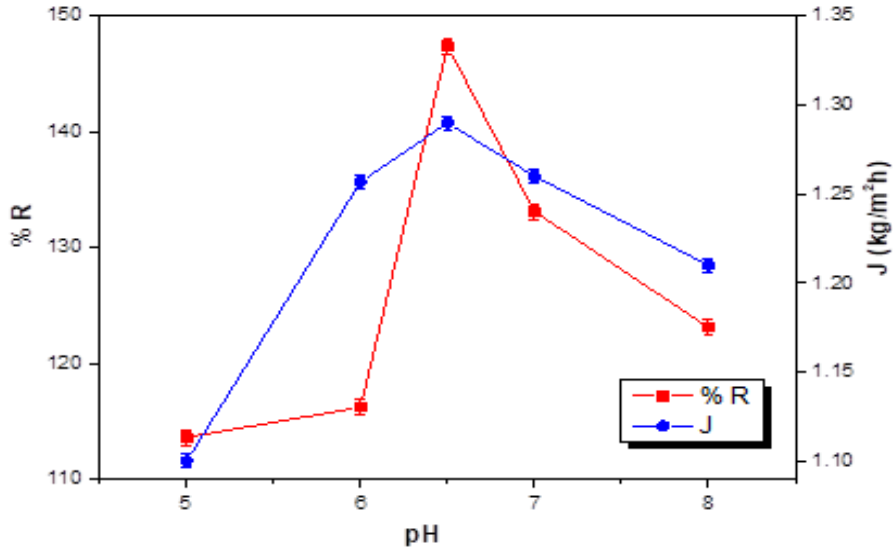
Besleme çözeltisinin sıcaklığının pervaporasyon parametreleri üzerindeki etkisi, sıcaklık $10-35^\circ\text{C}$ arasında ayarlanarak 1 mg/L bor/su karışımları PVA/CS-g-PDMAAm membranları kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 5.4’de değişimler incelendiğinde, besleme çözeltisinin sıcaklığındaki artışla %R’nin ve akının arttığı bulunmuştur. En iyi %R değeri $116,2$ ve bu değerdeki akı $1,26\text{ kg/h}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.4. Sıcaklığın deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi

5.3. pH Etkisi

Pervaporasyon çalışmasında hazırlanan besleme çözeltileri 1 mg/L bor olmak şartı ile pH 5-8 aralığında hazırlanmıştır. Bu besleme çözeltileri 0,5mmHg'den küçük vakum altında 25 °C'de 1 saat pervaporasyon ünitesinde PVA/CS-g-PDMAAm membranı kullanılarak çalışılmıştır. Toplanan akı ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. pH etkisi incelendiğinde Şekil 5.5'de görüldüğü gibi maksimum bor alımı pH 6,5'te gerçekleşmiştir. Maksimum deriştirme verimi (%R) %147,4 olarak bulundu, akı (J) değeri 1,29 kg/m²h olarak bulunmuştur.

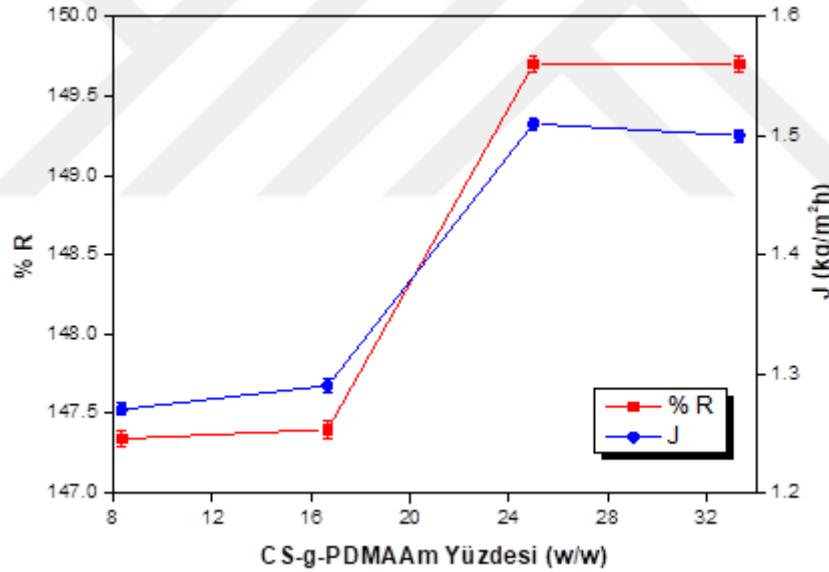


Şekil 5.5. pH deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi

5.4. PVA-Aşı Oranı Etkisi

Pervaporasyon deneyinden biri olan membran aşısı yüzdesi oranı etkisi aşağıdaki grafikte verilmiştir.

PVA/CS-g-PDMAAm membranları farklı oranlarda hazırlanmıştır. Besleme çözelti derişimi 1 mg bor/L pH 6,5 tamponunda olmak üzere pervaporasyon ünitesinde 1 saat 25 °C’de, 0,5 mmHg’den küçük vakum şartları altında çalışılarak elde edilen akı ICP-OES cihazından analiz edilmiştir. CS-g-PDMAAm yüzdesinin artmasıyla deriştirme verimi ve akı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Deriştirme verimindeki artış, CS-g-PDMAAm aşısı kopolimerinin PVA membranında daha hidrofilik bir yapı oluşturarak su moleküllerinin geçişini kolaylaştırmasıyla açıklanabilir. Suyun membran yüzeyine emilimi ve membrandan difüzyonu daha yüksek olduğundan, su molekülleri membrandan öncelikli geçiş göstermiştir. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi en iyi %R değeri %149,7 ve bu değerdeki akı 1,51 kg/m²h olarak bulunmuştur.



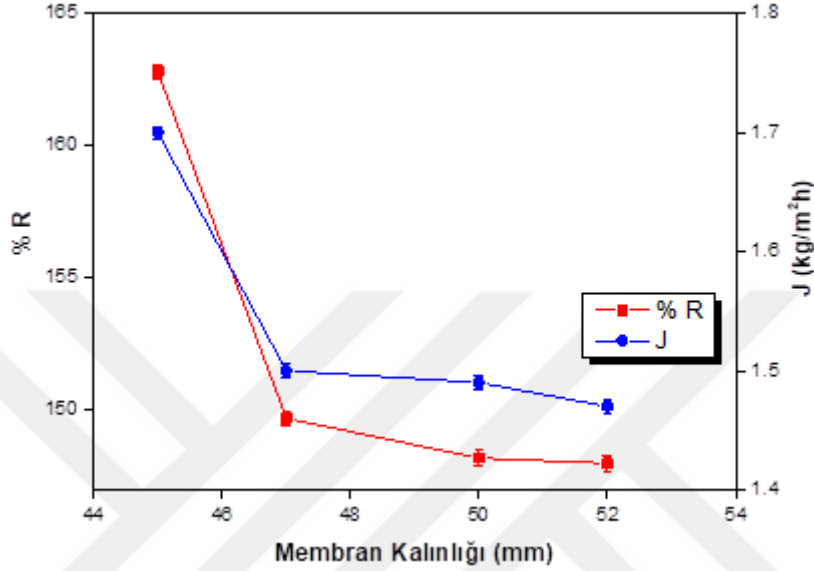
Şekil 5.6. CS-g-PDMAAm yüzdesinin deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi

5.5. Membran Kalınlığı Etkisi

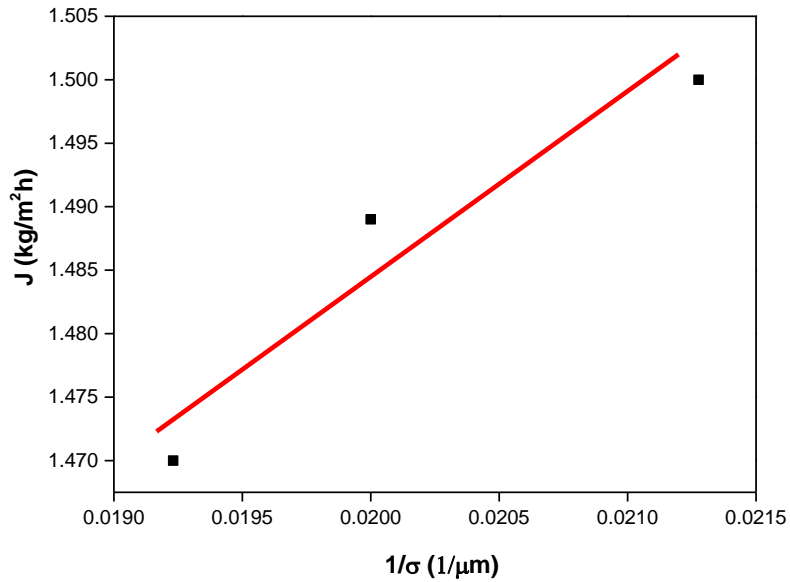
Pervaporasyon deneylerinde yapılan membran kalınlığı çalışması kalınlığı 56-45 µm olan membranlarla gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon çalışması 1 saat 25 °C’de 0,5 mmHg’de küçük vakum şartları altında 1 mg/L bor pH 6,5 tamponu çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Toplanan akı ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Membran kalınlığının artması ile besleme çözeltisindeki su moleküllerinin difüzyonu yavaşladığından, artan membran kalınlığı 45 µm kalınlığa sahip membranda deriştirme

verimi ve akı değerleri azalmıştır. En iyi %R değeri %162,8 ve bu değerdeki akı 1,70 kg/m²h olarak bulunmuştur (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8).

Kalınlık ve akının tersinin lineer bir değişim gösterdiği ve Fick yasası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Akı, membran kalınlığı ile ters orantılı olduğundan, artan membran kalınlığı ile akı değerlerinin azalması beklenen bir durum olmuştur.



Şekil 5.7. Membran kalınlığının deriştirme verimi ve akı üzerine etkisi

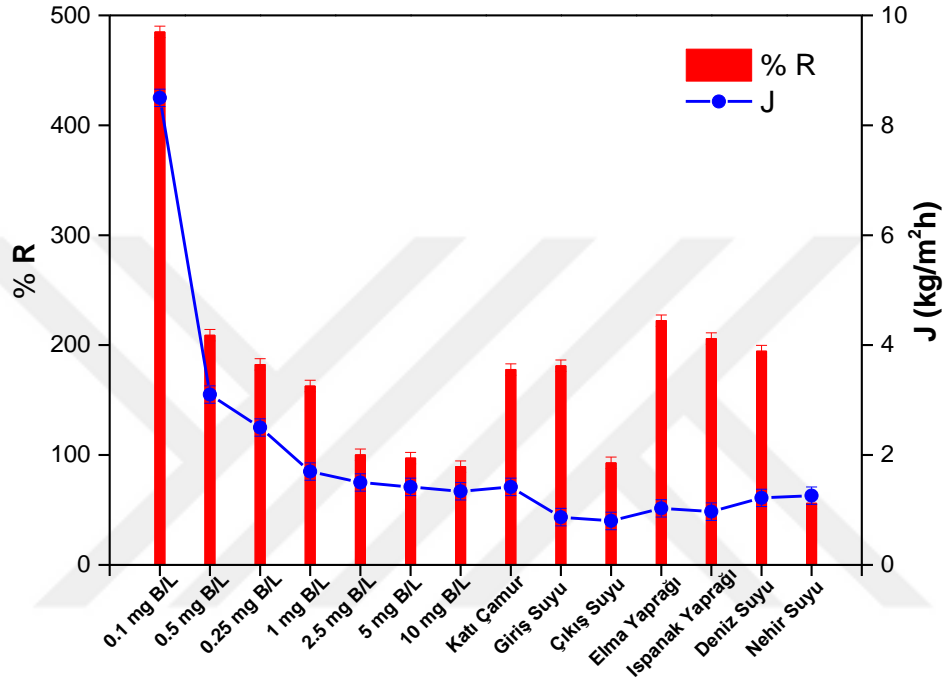


Şekil 5.8. 1/σ'nin akı ile değişimi

5.6. Gerçek numunelerde Bor giderimi

Pervaporasyon ünitesinde gerçekleştirilen deneylerde besleme derişimleri 0,1-10 mg bor/L aralığında pH 6,5 tamponu, 25 °C'de 1 saat 0,5 mmHg'den küçük vakum şartları altında

çalışarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, arıtma tesisinden alınan katı çamur, arıtma tesisi giriş ve çıkış suları, SRM elma yaprağı, SRM ıspanak yaprağı, SRM deniz suyu ve SRM nehir suyu gibi gerçek numuneler kullanılarak geçişler yapılmıştır. Sıvı azotla soğutulan tuzaklarda toplanan ürün kütlelerinden akı değeri elde edilmiş ve ürün ICP-OES cihazında analiz edilerek deriştirme verimleri hesaplanmıştır. Gerçek numunelerdeki borun deriştirme verimi ve akı değışimi Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9. Gerçek numunelerde

Besleme çözeltisindeki su miktarı arttıkça %R değerlerinin arttığı görülmüştür. PVA/CS-g-PDMAAm membranı seçici olarak suya karşı geçirgendir. Bu durum besleme solüsyonundaki su miktarının artması, membrana difüzlener su miktarının artması ve membranın daha fazla şişmesi ve membrandan geçen su miktarının artması ile açıklanabilmiştir. Membrandan geçen su miktarı uzaklaştırıldığı için yüksek su derişimlerinde akı değeri artmıştır. Evsel nitelikli arıtmadan uzaklaştırılan katı çamur preslenerek elde edilmiştir. Besleme çözeltisindeki su miktarının az olması bor miktarının yüksek olması %R değeri 177,78 ve akı değeri 1,42 kg/m²h olduğu görülmüştür. Giriş suyunun ise insanların kullandığı evsel nitelikli arıtma sularında (temizlik malzemesi, kozmetik malzemesi vb. kanalizasyon suları) bor miktarının fazla olmasından dolayı %R değeri 181,22 ve akı değeri 0,87 kg/m²h olduğu görülmüştür. Kanalizasyon yardımıyla gelen giriş suyu ileri biyolojik arıtma tesisinde arıtılmasıyla (nitritasyon, denitritasyon işlemlerinden geçirilerek) elde edilen çıkış suyu bu

analizde kullanılmıştır. Çıkış suyu ile yapılan çalışmada %R değerinin 92,881 akı değerinin 0,8 kg/m²h olduğu görülmüştür. Bitkiler için önemli bir besin maddesi olan bor, SRM ıspanak yaprağı analizinde bor miktarının fazla olması sebebi ile %R değeri 205,93 akı değeri ise 1,22 kg/m²h olduğu görülmüştür. SRM elma yaprağının ise %R değerinin 222,22 akı değerinin 1,03 kg/m²h olduğu görülmüştür. SRM deniz suyu analizinde %R değeri 194,5 akı değeri 1,22 kg/m²h olduğu görülmüştür. SRM nehir suyu %R değeri 56,19 akı değeri 1,26 kg/m²h olduğu görülmüştür.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bor canlılar için gerekli olan bir besin elementidir. Geçmiş yıllardan beri hayatımızda önemli yeri olan bor, savunma sanayisinden temizlik sanayisine kadar geniş kullanım alanına sahiptir. Tüketilen bor atıksularda kirlilik oranını arttırmaktadır. Canlılarda ve bitkilerde yüksek doz bora maruz kalınması toksik etkiye neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı atıksularda bor giderimi önemlidir. Pervaporasyon, membran tipi bir ayırma yöntemidir. Kimyasallar kullanılarak yapılan bor giderim yöntemleri yeni kirliliklere yol açabilmektedir. Bor giderimi için kullanılan kimyasal yöntemlere nispeten, kullandığımız membran yapısında bulunan polimerik maddeler doğada kolay parçalanabilen, zararsız maddelerdir. Literatür çalışmalarına göre bor ayırma ve saflaştırma için kullanılan diğer membran yöntemleri pervaporasyon yöntemine göre daha düşük sonuçlar vermektedir. Diğer membran yöntemlerinin uygulanabilir olması lakin yüksek maliyetli, yüksek enerjili olması ve düşük verim alındığından dolayı pervaporasyon yöntemi yapılan çalışmalarda avantajlı olduğu görülmüştür. Yapılan bu tez çalışmasında sonuçlar;

Kullanılan PVA/CS-g-PDMAAm membranı hazırlanmış çapraz bağlanmış ve yapıları element analizi FTIR ile karakterizasyonu analiz edilmiştir.

PVA/CS-g-PDMAAm membranının AFM görüntülerinden yüzeyinin düzgün olduğu ve mikroskobik faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir.

Temas açısının ölçümü analizinde, CS-g-PDMAAm miktarının artması ile birlikte PVA/CS-g-PDMAAm membranların su ile temas açısının arttığı gözlemlenmiştir. Temas açısı değerleri kompozit membranın su emme eğiliminin azaldığı görülmüştür.

Besleme çözeltisinin sıcaklığındaki artışla %R değerinin ve akının arttığı bulunmuştur. En iyi %R değeri %116,2 ve bu değerdeki akı 25 °C 1,26 kg/m²h olarak bulunmuştur.

pH etkisi incelendiğinde maksimum bor alımı pH 6,5'te gerçekleşmiştir. Maksimum %R değeri %147,4 olarak bulunmuştur. Akı (J) değeri 1,29 kg/m²h olarak bulunmuştur. Artan pH ile %R'nin arttığı görülmüştür.

Besleme çözeltilisindeki su miktarı arttıkça %R değerinin arttığı görülmüştür. En iyi %R değeri 0,1 ppm Bor/su derişiminde 25 °C'de 485 olarak bulunmuştur.

Membran kalınlığının artması ile besleme çözeltilisindeki su moleküllerinin difüzyonu yavaşladığından, artan membran kalınlığı 45 µm ile %R ve akı değerleri azalmıştır. En iyi %R değeri %162,8 ve bu değerdeki akı 1,70 kg/m²h olarak bulunmuştur. CS-g-PDMAAm yüzdesinin artmasıyla %R değeri ve akı değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Optimum koşullarda SRM deniz suyu kullanılarak yapılan pervaporasyon çalışmasında %R değeri 92,4 olarak bulunmuştur. SRM nehir suyu kullanılarak yapılan pervaporasyon çalışmasında %R değeri 56,19 olarak bulunmuştur. SRM elma yaprağı numunesi kullanılarak yapılan pervaporasyon çalışmasında %R değeri 222,22 olarak bulunmuştur. SRM ıspanak yaprağı numunesi kullanılarak yapılan pervaporasyon çalışmasında %R değeri 205,93 olarak bulunmuştur. Katı çamur %R değeri 117,78 giriş suyu %R değeri 181,22 çıkış suyu 92,88 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada kullanılan pervaporasyon yöntemi diğer membran ayırma yöntemlerine göre ekonomik, düşük enerjili ve çevreci olmasından dolayı tercih edilmiştir. Arıtma tesislerinde ön arıtma yapılarak veya fiziksel arıtmadan sonra giriş sularının pervaporasyon yöntemi ile %R değeriyle yüksek oranda bor giderimi yapılacağı görülmüştür. Arıtma tesislerinden bertaraf edilen katı çamur atıklarının bor giderimi de bu yöntem ile yüksek verimlilik göstermiştir. Pervaporasyon yöntemi için yeni membranlar sentezlenebilir ve farklı ağır metaller üzerinde çalışmalar yapılabilir. Arıtmalarda kullanılacak bu yöntem ile atık sularda ağır metallerin giderimi için faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Güler, E., Kaya, C., Kabay, N., & Arda, M.** (2015). Boron removal from seawater: state-of-the-art review. *Desalination*, 356, 85-93.
- [2] **Fukuda, H., Tsuchiya, K., Toba, Y., Eguchi, M., & Tokoro, C.** (2020). Rapid boron removal from wastewater using low-crystalline magnesium oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104171.
- [3] **Sadrzadeh M. and Mohammadi T.** (2009). Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 279–285, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.10.029.
- [4] **Tomar M.** (1999). Su ve atık suyun kalite değerlendirmesi. CRC basın.
- [5] **Fitzpatrick, J., Schoeny, R., Gallagher, K., Deener, K., Dockins, C., Firestone, M., & Raffaele, K.** (2017). US Environmental Protection Agency's framework for human health risk assessment to inform decision making. *International Journal of Risk Assessment and Management*, 20(1-3), 3-20.
- [6] **Hasenmueller, E. A., & Criss, R. E.** (2013). Multiple sources of boron in urban surface waters and groundwaters. *Science of the total environment*, 447, 235-247.
- [7] **Ting, T. M., Nasef, M. M., Aravindan, D., Rosslan, I. F. N., & Ruslan, N.** (2021). Selective removal of boron from industrial wastewater containing high concentration of ammonia by radiation grafted fibrous adsorbent in fixed bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104993.
- [8] **Guan, Z., Lv, J., Bai, P., & Guo, X.** (2016). Boron removal from aqueous solutions by adsorption—A review. *Desalination*, 383, 29-37.
- [9] **Nasef, M. M., Nallappan, M., & Ujang, Z.** (2014). Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 54-68.

- [10] **Sasmaz, M., Senel, G. U., & Obek, E.** (2021). Boron Bioaccumulation by the Dominant Macrophytes Grown in Various Discharge Water Environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-9.
- [11] **Ong, Y. K., Shi, G. M., Le, N. L., Tang, Y. P., Zuo, J., Nunes, S. P., & Chung, T. S.** (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31.
- [12] **Jia, Z., & Wu, G.** (2016). Metal-organic frameworks based mixed matrix membranes for pervaporation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 151-159.
- [13] **Kurşun, F., & Işıklan, N.** (2016). Development of thermo-responsive poly (vinyl alcohol)-g-poly (N-isopropylacrylamide) copolymeric membranes for separation of isopropyl alcohol/water mixtures via pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 91-104.
- [14] **Noble, R. D., & Stern, S. A. (Eds.)**. (1995). *Membrane separations technology: principles and applications*. Elsevier.
- [15] **Vane, L. M.** (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(6), 603-629.
- [16] **Adhia, J. D.** (1986) *Membrane Technology*. vol. 37, no. 2..
- [17] **Jiratananon, R., Chanachai, A., Huang, R. Y. M., & Uttapap, D.** (2002). Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes: I. Effect of operating conditions. *Journal of membrane science*, 195(2), 143-151.
- [18] **Fouad, E. A., & Feng, X.** (2008). Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, 323(2), 428-435.
- [19] **Jurado-López, A., & de Castro, M. L.** (2005). *Membrane techniques| Pervaporation*.

- [20] **Wee, S. L., Tye, C. T., & Bhatia, S.** (2008). Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, 63(3), 500-516.
- [21] **Pinnau, I. F. B. D., & Freeman, B. D.** (2000). Formation and modification of polymeric membranes: overview.
- [22] **Salt, Y., & Dinçer, S.** (2006). An option for special separation operations: Membrane processes. *Sigma*, 4.
- [23] **Garcia Jean.** (2019). Pervaporation: Process, Materials and Applications. Nova. Pervaporation, pp. 3–22.
- [24] **Kujawski, W.** (2000). Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(1), 13-26.
- [25] **Silvestre, W. P., Baldasso, C., & Tessaro, I. C.** (2020). Potential of chitosan-based membranes for the separation of essential oil components by target-organophilic pervaporation. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116676.
- [26] **Hernandes, E. E., Weschenfelder, T. A., & Scheer, A. P.** (2020). Pervaporation process of coffee volatile compounds with PDMS membrane. *International Food Research Journal*, 27(3), 487-496.
- [27] **Parks, J. L., & Edwards, M.** (2005). Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(2), 81-114.
- [28] **Lin, J. Y., Mahasti, N. N., & Huang, Y. H.** (2020). Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 124401.
- [29] **Rendina, LM.** (2019). Element 5–Boron. *Australian Journal of Chemistry*, pp. 652–656.
- [30] **Yilmaz, B., & Evis, Z.** (2016). Boron-substituted bioceramics: A review. *Journal of BORON*, 1(1), 6-14.
- [31] **Türker, O. C., Vymazal, J., & Türe, C.** (2014). Constructed wetlands for boron removal: A review. *Ecological Engineering*, 64, 350-359.

- [32] **Zhou, J., & Bai, P.** (2015). A review on the methods of preparation of elemental boron. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10(3), 325-338.
- [33] **Url-1** <<https://tr.wikipedia.org/wiki/Bor.>>, date retrieved 21.03.2021.
- [34] **Bolaños, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., & Blevins, D.** (2004). Why boron?. *Plant Physiology and Biochemistry*, 42(11), 907-912.
- [35] **Fassel, V. A., & Kniseley, R. N.** (1974). Inductively coupled plasma. Optical emission spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 46(13), 1110A-1120a.
- [36] **Montaser, A., & Golightly, D. W.** (1987). Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry.
- [37] **Silva, F. V., Trevizan, L. C., Silva, C. S., Nogueira, A. R. A., & Nóbrega, J. A.** (2002). Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(12), 1905-1913.
- [38] **Life, P. and Sciences, A.** (2004). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Emiss. Spectroscopy*, pp. 1–22.
- [39] **Url-2** <[https://slideplayer.biz.tr/slide/2910377/.](https://slideplayer.biz.tr/slide/2910377/)> date retrieved 21.03.2021.
- [40] **Hasegawa, T., Umemoto, M., Haraguchi, H., Hsieh, C., & Montaser, A.** (1992). Fundamental properties of inductively coupled plasmas. *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 1.
- [41] **Chen, B., Chen, D., & Zhao, X.** (2020). The application of polyethylenimine grafting reverse osmosis membrane in treating boron-containing low-level radioactive wastewaters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(4), 1085-1092.
- [42] **Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I., & Tsapiuk, E.** (2007). Development of the sorption-membrane “green” technology for boron removal from natural and wastewaters. *Desalination*, 205(1-3), 206-213.
- [43] **Eryildiz, B., Yuksekdog, A., Korkut, S., & Koyuncu, İ.** (2021). Performance evaluation of boron removal from wastewater containing high boron

content according to operating parameters by air gap membrane distillation. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101493.

- [44] **Dydo, P., Turek, M., Ciba, J., Trojanowska, J., & Kluczka, J.** (2005). Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 185(1-3), 131-137.
- [45] **Zerze, H., Ozbelge, H. O., Bicak, N., Aydogan, N., & Yilmaz, L.** (2013). Novel boron specific copolymers with quaternary amine segments for efficient boron removal via PEUF. *Desalination*, 310, 169-179.
- [46] **Öztürk, N., Kavak, D., & Köse, T. E.** (2008). Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*, 223(1-3), 1-9.
- [47] **Zhai, X., Meng, J., Li, R., Ni, L., & Zhang, Y.** (2011). Hypochlorite treatment on thin film composite RO membrane to improve boron removal performance. *Desalination*, 274(1-3), 136-143.
- [48] **Kabay, N. A. L. A. N., Arar, O., Acar, F., Ghazal, A., Yuksel, U., & Yuksel, M.** (2008). Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions. *Desalination*, 223(1-3), 63-72.
- [49] **Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J., & Kedem, O.** (2006). Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electrodialysis. *Desalination*, 199(1-3), 52-54.